



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2001年 3月30日

出 願 番 号
Application Number:

特願2001-102468

出 願 人
Applicant(s):

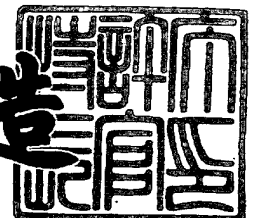
富士写真フイルム株式会社

RECEIVED
FEB 20 2002
TC 1700

2001年12月21日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3111135

【書類名】 特許願

【整理番号】 A000101469

【提出日】 平成13年 3月30日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03C 1/035
G03C 1/047

【発明の名称】 ハロゲン化銀写真乳剤

【請求項の数】 2

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 桜沢 守

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 柳 輝一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 丸山 陽一

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100058479

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴江 武彦

【電話番号】 03-3502-3181

【選任した代理人】

【識別番号】 100084618

【弁理士】

【氏名又は名称】 村松 貞男

【選任した代理人】

【識別番号】 100068814

【弁理士】

【氏名又は名称】 坪井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100092196

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 良郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100091351

【弁理士】

【氏名又は名称】 河野 哲

【選任した代理人】

【識別番号】 100088683

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 誠

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011567

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800696

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハロゲン化銀写真乳剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 粒子の全投影面積の 5 0 % 以上が下記の (a) ないし (d) を満たすハロゲン化銀粒子からなるハロゲン化銀写真乳剤が、下記 (e) の修飾ゼラチンを含むことを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

- (a) 平行な主平面が (1 1 1) 面、
- (b) アスペクト比が 2 以上、
- (c) 転位線を 1 粒子当たり 1 0 本以上を含む、
- (d) 塩化銀含有率が 1 0 モル % 未満の沃臭化銀もしくは塩沃臭化銀よりなる平板状ハロゲン化銀粒子、
- (e) ゼラチンと、メルカプト基を有する含窒素芳香族環を含みゼラチン中の反応性基と共有結合を形成しうる化合物とを反応させて得られる修飾ゼラチンであって、ゼラチン中における前記化合物の導入量がゼラチン 1 0 0 g 当たり 1.0×10^{-6} モル以上 2.0×10^{-3} モル以下である。

【請求項 2】 粒子の全投影面積の 5 0 % 以上が下記の (a)、(d) および (f) を満たすハロゲン化銀粒子からなるハロゲン化銀写真乳剤が、下記 (e) の修飾ゼラチンを含むことを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

- (a) 平行な主平面が (1 1 1) 面、
- (d) 塩化銀含有率が 1 0 モル % 未満の沃臭化銀もしくは塩沃臭化銀よりなる平板状ハロゲン化銀粒子、
- (f) 六角形ハロゲン化銀粒子の頂点部および／または側面部および／または主平面部に 1 粒子当たり少なくとも 1 個のエピタキシャル接合を有する、
- (e) ゼラチンと、メルカプト基を有する含窒素芳香族環を含みゼラチン中の反応性基と共有結合を形成しうる化合物とを反応させて得られる修飾ゼラチンであって、ゼラチン中における前記化合物の導入量がゼラチン 1 0 0 g 当たり 1.0×10^{-6} モル以上 2.0×10^{-3} モル以下である。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ハロゲン化銀写真乳剤に関し、詳しくは、高感度で粒状性に優れるハロゲン化銀写真乳剤およびこれを用いるハロゲン化銀写真感光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

平板状ハロゲン化銀粒子に関してはすでに米国特許第4434226号、同4439520号、同4414310号、同4433048号、同4414306号、同4459353号等にその製法、および使用技術が開示されており、分光増感色素による色増感効率の向上を含む、感度／粒状性の関係改良等の利点が知られている。一方で高感度化に伴い写真感光材料としての経時性能劣化の防止や、ハロゲン化銀の平板化に伴う凝集に対する製造時の安定性を改良する技術の要求も高まってきた。

【0003】

ゼラチンは写真化学工業において、優れた保護コロイド性、ゾルーゲル変換性、イオン透過性、適度な吸湿、保水性などの優れた特性を有すると同時に化学反応サイトを有することにより、分子間架橋や写真有用基との結合能力を同時に備えていることから多岐に渡って利用されている。

【0004】

更なる性能の向上を図る方法としてゼラチンの修飾が知られている。ゼラチンの主ペプチド鎖のペンダントあるいはブランチのアミン部分あるいはカルボン酸部分を利用して修飾する方法が一般的であり、種々の方法が提案されている。例えば、我孫子義弘他編「にかわとゼラチン」丸善(1987)、米国特許第4,978,607号明細書、特開平6-73341号公報などには様々なゼラチン修飾法が提案されている。

【0005】

修飾ゼラチンを用いたハロゲン化銀粒子の凝集抑制としてはラテックスと共有結合したゼラチン（特開平7-152103号）などが提案されているが、その効果は不十分であった。また、メルカプトアゾール基はハロゲン化銀へ強く吸着すると同時に感光材料の経時安定性を改良することが知られている。例えばT. H

James「THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS 第4版」マクラミン出版、ニューヨーク、1章III節（1977年）などに記載されている。一方、メルカプトアゾール基をゼラチンへ導入することによりハロゲン化銀写真感光材料の経時によるカブリ増加及び感度変化等を改良することが特開平3-37643号公報に開示されている。しかし本発明者らによると、特開平3-37643号公報の実施例にある修飾ゼラチンは、平板状粒子においては粒状性が悪化するという問題が発生し、改良が強く求められていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の第一の目的は、高感度でかつ粒状性に優れたハロゲン化銀写真乳剤及びこれを含有するハロゲン化銀写真感光材料を提供することである。本発明の第二の目的は、潜像安定性に優れたハロゲン化銀写真乳剤及びこれを含有するハロゲン化銀写真感光材料を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記課題は以下のロゲン化銀写真乳剤及びこれを含有するハロゲン化銀写真感光材料によって達成された。

【0008】

(1) 粒子の全投影面積の50%以上が下記の(a)ないし(d)を満たすハロゲン化銀粒子からなるハロゲン化銀写真乳剤が、下記(e)の修飾ゼラチンを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【0009】

- (a) 平行な主平面が(111)面、
- (b) アスペクト比が2以上、
- (c) 転位線を1粒子当たり10本以上を含む、
- (d) 塩化銀含有率が10モル%未満の沃臭化銀もしくは塩沃臭化銀よりなる平板状ハロゲン化銀粒子、
- (e) ゼラチンと、メルカプト基を有する含窒素芳香族環を含みゼラチン中の反応性基と共有結合を形成しうる化合物とを反応させて得られる修飾ゼラチンであ

って、ゼラチン中における前記化合物の導入量がゼラチン 1 0 0 g 当たり 1.0×10^{-6} モル以上 2.0×10^{-3} モル以下である。

【0 0 1 0】

(2) 粒子の全投影面積の 5 0 % 以上が下記の(a)、(d)および(f)を満たすハロゲン化銀粒子からなるハロゲン化銀写真乳剤が、下記(e)の修飾ゼラチンを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【0 0 1 1】

- (a) 平行な主平面が (1 1 1) 面、
- (d) 塩化銀含有率が 1 0 モル%未満の沃臭化銀もしくは塩沃臭化銀よりなる平板状ハロゲン化銀粒子、
- (f) 六角形ハロゲン化銀粒子の頂点部および／または側面部および／または主平面部に1粒子当たり少なくとも1個のエピタキシャル接合を有する、
- (e) ゼラチンと、メルカプト基を有する含窒素芳香族環を含みゼラチン中の反応性基と共有結合を形成しうる化合物とを反応させて得られる修飾ゼラチンであって、ゼラチン中における前記化合物の導入量がゼラチン 1 0 0 g 当たり 1.0×10^{-6} モル以上 2.0×10^{-3} モル以下である。

【0 0 1 2】

(3) 前記全投影面積の 5 0 % 以上のハロゲン化銀粒子が厚み $0.1 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする (1) または (2) に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0 0 1 3】

(4) 粒子の全投影面積の 5 0 % 以上が下記(b)、(d)および(g)を満たすハロゲン化銀粒子からなるハロゲン化銀写真乳剤が、下記(e)の修飾ゼラチンを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【0 0 1 4】

- (b) アスペクト比が 2 以上、
- (d) 塩化銀含有率が 1 0 モル%未満の沃臭化銀もしくは塩沃臭化銀よりなる平板状ハロゲン化銀粒子、
- (g) 平行な主平面が (1 0 0) 面、
- (e) ゼラチンと、メルカプト基を有する含窒素芳香族環を含みゼラチン中の反

応性基と共有結合を形成しうる化合物とを反応させて得られる修飾ゼラチンであって、ゼラチン中における前記化合物の導入量がゼラチン 1 0 0 g 当たり 1.0×10^{-6} モル以上 2.0×10^{-3} モル以下である。

【0 0 1 5】

(5) 粒子の全投影面積の 5 0 % 以上が下記 (b)、(h) および (i) を満たすハロゲン化銀粒子からなるハロゲン化銀写真乳剤が、下記 (e) の修飾ゼラチンを含む有することを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【0 0 1 6】

(b) アスペクト比が 2 以上、

(h) 平行な主平面が (1 1 1) 面もしくは (1 0 0) 面、

(i) 少なくとも 8 0 モル % の塩化銀を含有する平板状ハロゲン化銀粒子、

(e) ゼラチンと、メルカプト基を有する含窒素芳香族環を含みゼラチン中の反応性基と共有結合を形成しうる化合物とを反応させて得られる修飾ゼラチンであって、ゼラチン中における前記化合物の導入量がゼラチン 1 0 0 g 当たり 1.0×10^{-6} モル以上 2.0×10^{-3} モル以下である。

【0 0 1 7】

(6) 粒子の全投影面積の 5 0 % 以上が下記 (j)、(k) および (m) を満たすハロゲン化銀粒子からなるハロゲン化銀写真乳剤が、下記 (e) の修飾ゼラチンを含む有することを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【0 0 1 8】

(j) ハロゲン化銀粒子の投影面積径が $2 \mu m$ 以上、

(k) アスペクト比が 1 0 以上、

(m) 個々の粒子の平均 A g I 含有量が 5 モル % 以上、

(e) ゼラチンと、メルカプト基を有する含窒素芳香族環を含みゼラチン中の反応性基と共有結合を形成しうる化合物とを反応させて得られる修飾ゼラチンであって、ゼラチン中における前記化合物の導入量がゼラチン 1 0 0 g 当たり 1.0×10^{-6} モル以上 2.0×10^{-3} モル以下である。

【0 0 1 9】

(7) 前記の修飾ゼラチンが下記一般式 (I) で表されることを特徴とする

(1) ないし (6) のいずれか 1 項に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0020】

【化1】



【0021】

式中、Gelはゼラチンを表す。L¹はゼラチン中に存在する-C(=O)O-、-NH-、-N=、-N<、-O-、-S-、-NH-C(=NH₂⁺)NH-又は-NH-C(=NH)NH-から選ばれる基である。L²は2価または3価の連結基を表す。Zは含窒素芳香族ヘテロ環基を表す。nは1または2である。ただし、-L²-Z-SHで表される修飾基の導入量はゼラチン100gに対して1.0×10⁻⁶モル以上2.0×10⁻³モル以下である。

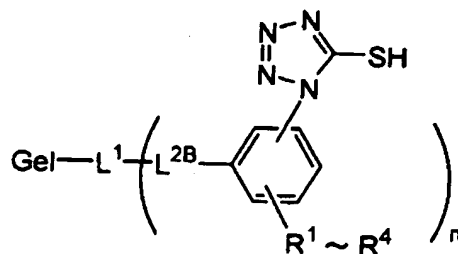
【0022】

(8) 前記修飾ゼラチンが下記一般式 (II) で表されることを特徴とする (7) に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0023】

【化2】

一般式 (II)



【0024】

式中、Gel、L¹及びnは一般式 (I) におけるものと同義である。L^{2B}は2価または3価の連結基を表す。R¹、R²、R³およびR⁴はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。括弧内に表される修飾基の導入量はゼラチン100gに対して1.0×10⁻⁶モル以上2.0×10⁻³モル以下である。

【0025】

(9) 支持体上に(1)ないし(8)のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真乳剤を含有する感光性層を少なくとも一つ有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【0026】

(10) 前記感光性層に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以上がさらに下記(j)を満たし、前記感光性層に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の80%以上が粒子投影部の中心から50%以内に転位線が存在しない粒子であることを特徴とする(9)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

(j) ハロゲン化銀粒子の投影面積径が2 μ m以上。

【0027】

(11) 前記の感光性層に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以上が、粒子の形成時に沃化物イオン放出剤を用いて沃化物イオンを急激に生成せしめながら形成する工程を含む製法により調製されたものであることを特徴とする(9)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0028】

(12) 前記の感光性層に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以上が、粒子の形成時にその形成が行われている容器中に沃化銀微粒子を添加する工程を含む製法により調製されたものであることを特徴とする(9)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0029】

(13) 前記沃化銀微粒子の形成がハロゲン化銀粒子形成の行われている反応容器外で形成されることを特徴とする(12)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0030】

(14) 前記感光性層に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以上が、粒子の形成時に、少なくとも全銀量の30%の粒子形成が該ハロゲン化銀粒子の存在する容器中にそれとは別の容器で形成されたハロゲン化銀微粒子を添加することにより行われることを特徴とする(9)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0031】

(15) 前記感光性層に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以上が還元増感された乳剤であることを特徴とする(9)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0032】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施方法および実施態様について詳細に説明する。本明細書において「～」はその前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

【0033】

本発明は、メルカプト基を有する含窒素芳香族環を含む修飾基を、ゼラチンに対して特定の割合で導入することにより、優れた写真感光材料を作製するのに有効なゼラチンを得ることできるという知見に基づくものである。本明細書において該修飾ゼラチンを「本発明の修飾ゼラチン」ともいう。

【0034】

本発明で用いるゼラチンの種類は特に限定されない。ゼラチンの主要な供給源としては、豚、牛類の皮と骨等が挙げられるが、好ましくは、牛骨から生産されるゼラチンである。その処理方法としては酸処理、アルカリ（石灰）処理、などが挙げられ、これらのいずれも用いることができるが、より好ましくはアルカリ（石灰）処理ゼラチンである。ゼラチンは、ゼラチン中の化学反応性基が残存していれば、他の官能基で修飾されていてもよい。例えばビスー（ビニルスルホン）化合物またはカルボキシル基を活性化し、ゼラチンを架橋し得る化合物を用いて製造された水可溶性鎖延長ゼラチン、フタル化ゼラチン、コハク化ゼラチン、トリメリット化ゼラチン、ピロメリット化ゼラチン、酵素処理低分子量ゼラチン（数平均分子量2000～10万）等が挙げられ、これらを2種類以上混合してもよい。

【0035】

本発明ではメルカプト基を有する含窒素芳香族環を含み、ゼラチン中の反応性基と共有結合を形成しうる化合物を用いてゼラチンを修飾する。含窒素芳香族環

とは、具体的には単環または縮環の含窒素芳香族ヘテロ環であり、好ましくは5ないし7員の含窒素芳香族ヘテロ環であり、より好ましくは5ないし6員の含窒素芳香族ヘテロ環であり、例えば、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、セレナゾール、ベンズトリアゾール、ベンズチアゾール、ベンズオキサゾール、ベンズセレナゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、ナフトチアゾール、ナフトオキサゾール、アザベンズイミダゾール、プリン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、トリアザインデン、テトラザインデン等が挙げられる。更に好ましくは、5員の含窒素芳香族ヘテロ環であり、具体的にはイミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンズトリアゾール、ベンズチアゾール、ベンズオキサゾール、チアジアゾール、オキサジアゾールが好ましく、特に好ましくは、トリアゾール、テトラゾールであり、最も好ましくはテトラゾールである。ゼラチン中の反応性基と共有結合を形成しうる化合物とは具体的には、ゼラチン又はゼラチン誘導体中に含まれる反応性基（例えば、アミノ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、メルカプト基などが挙げられる）と共有結合を形成する基を有する化合物である。このような共有結合を形成する基の具体例については後述する。

【0036】

本発明の修飾ゼラチンでは、ゼラチン中における、ゼラチン中の反応性基と共有結合を形成しうる化合物の導入量がゼラチン100g当たり 1.0×10^{-6} モル以上 2.0×10^{-3} モル以下であり、好ましくは 1.0×10^{-6} モル以上 1.5×10^{-3} モル以下であり、より好ましくは 1.0×10^{-6} モル以上 1.0×10^{-3} モル以下である。上記化合物の導入量を上記範囲に限定することにより、ハロゲン化銀写真感光材料の感度を低下せずに、かぶり濃度の上昇を抑制することができ、さらに乳剤の溶解経時後のハロゲン化銀粒子の凝集抑制効果を発揮することにより、塗設における写真性能の悪化が改良され、製造適性に優れたハロゲン化銀乳剤を調製することが可能になる。

【0037】

本発明の修飾ゼラチンは好ましくは、上記した一般式(I)で表される。以下

、一般式 (I) について詳しく説明する。

【0038】

一般式 (I) において、Gelはゼラチンを表す。ゼラチンの種類は本明細書中上記した通りである。ゼラチンは、ゼラチン中の化学反応性基が残存していれば、ゼラチンが一般式 (I) の修飾基以外の他の官能基で修飾されていてもよい。例えばビスー (ビニルスルホニル) 化合物またはカルボキシル基を活性化し、ゼラチンを架橋し得る化合物を用いて製造された水可溶性鎖延長ゼラチン、フタル化ゼラチン、コハク化ゼラチン、トリメリット化ゼラチン、ピロメリット化ゼラチン、酵素処理低分子量ゼラチン (分子量2000~10万) 等が挙げられ、これらを2種類以上混合してもよい。

【0039】

L^1 はゼラチン中に存在する反応性基のうち、 $-C(=O)O-$ 、 $-NH-$ 、 $-N=$ 、 $-N<$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-C(=NH_2^+)NH-$ 又は $-NH-C(=NH)NH-$ から選ばれる基を表し、具体的にはゼラチン分子中に含まれる化学反応性基として、リジン、ヒドロキシリジンまたはオルニチン残基の側鎖のアミノ基、グルタミン酸やアスパラギン酸残基の側鎖のカルボキシル基、セリン、スレオニン、ヒドロキシリジンまたはヒドロキシプロリン残基側鎖のヒドロキシル基、システイン残基側鎖のメルカプト基、チロシン残基側鎖のフェノール性水酸基、ヒスチジン残基側鎖のイミダゾール基、アルギニン残基側鎖のグアニジル基、ポリペプチドの末端にあるアミノ酸のアミノ基、カルボキシル基等に由来するものが挙げられる。 L^1 として好ましくは $-NH-$ 、 $-N=$ 、 $-O-$ であり、より好ましくは $-NH-$ 、 $-N=$ であり、最も好ましくは $-NH-$ である。

【0040】

L^2 は2価または3価の連結基を表し、好ましくは炭素数1~20の2価の連結基を表す。 L^1 が $-N=$ である場合、 L^2 は3価の連結基であり、 L^1 との連結部分が例えば $=CH-$ となる。

【0041】

L^2 が表す2価の連結基の具体例としては、炭素数1~20のアルキレン基 (

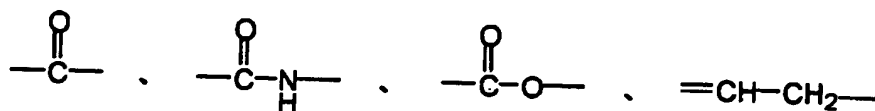
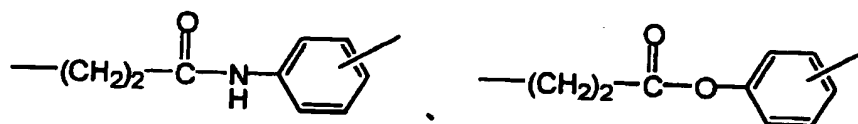
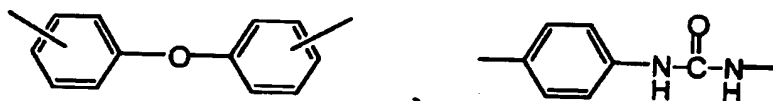
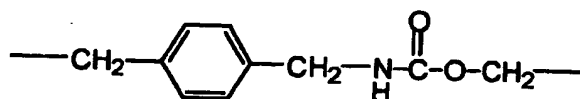
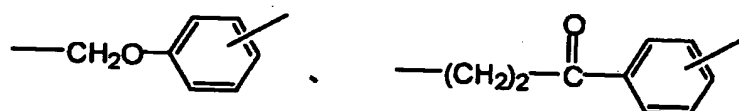
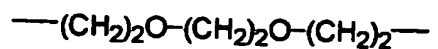
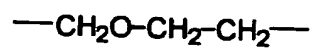
例えばメチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、キシリレンなど)、炭素数 6 ~ 2 0 のアリーレン基 (例えばフェニレン、ナフチレンなど)、カルボニル基、スルホン基、スルホキシド基、エーテル基、エステル基、またはアミド基を単独あるいは 2 つ以上を組み合わせ得られる基が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

L^2 として好ましくは炭素数 1 ~ 1 2 のアルキレン基、炭素数 6 ~ 1 2 のアリーレン基、カルボニル基、スルホン基、スルホキシド基、エーテル基、エステル基、またはアミド基を単独あるいは 2 つ以上を組み合わせ得られる基であり、具体例を以下に示す。

【 0 0 4 3 】

【化 3】



【0044】

これらは、 L^1 に対して左右いずれの向きで結合してもよいが、左側が L_1 と

結合するのが好ましい。

【 0 0 4 5 】

L^2 は可能な場合には更に置換基を有していてもよく、置換基としては例えばアルキル基（好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～12、特に好ましくは炭素数 1～8 であり、例えばメチル、エチル、i s o - プロピル、t e r t - ブチル、n - オクチル、n - デシル、n - ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。）、アルケニル基（好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～12、特に好ましくは炭素数 2～8 であり、例えばビニル、アリル、2 - ブテニル、3 - ペンテニルなどが挙げられる。）、アルキニル基（好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～12、特に好ましくは炭素数 2～8 であり、例えばプロパルギル、3 - ペンチニルなどが挙げられる。）、アリール基（好ましくは炭素数 6～30、より好ましくは炭素数 6～20、特に好ましくは炭素数 6～12 であり、例えばフェニル、p - メチルフェニル、ナフチルなどが挙げられる。）、置換又は未置換のアミノ基（好ましくは炭素数 0～20、より好ましくは炭素数 0～10、特に好ましくは炭素数 0～6 であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノなどが挙げられる。）、アルコキシ基（好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～12、特に好ましくは炭素数 1～8 であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシなどが挙げられる。）、アリールオキシ基（好ましくは炭素数 6～20、より好ましくは炭素数 6～16、特に好ましくは炭素数 6～12 であり、例えばフェニルオキシ、2 - ナフチルオキシなどが挙げられる。）、アシル基（好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～16、特に好ましくは炭素数 1～12 であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイルなどが挙げられる。）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～16、特に好ましくは炭素数 2～12 であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどが挙げられる。）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素数 7～20、より好ましくは炭素数 7～16、特に好ましくは炭素数 7～10 であり、例えばフェニルオキシカルボニルなどが挙げられる。）、アシルオキシ基（好まし

くは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシなどが挙げられる。）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～12であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。）、アリーロキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数7～20、より好ましくは炭素数7～16、特に好ましくは炭素数7～12であり、例えばフェニロキシカルボニルアミノなどが挙げられる。）、スルホニルアミノ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。）、スルファモイル基（好ましくは炭素数0～20、より好ましくは炭素数0～16、特に好ましくは炭素数0～12であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。）、カルバモイル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。）、アリールチオ基（好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～16、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。）、スルホニル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメシル、トシルなどが挙げられる。）、スルフィニル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。）、ウレイド基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。

。)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる。)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは1~12であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、ピペリジル、モルホリノ、ベンゾオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリルなどが挙げられる。)、シリル基(好ましくは、炭素数3~40、より好ましくは炭素数3~30、特に好ましくは、炭素数3~24であり、例えば、トリメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる)などが挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよい。また、置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。また、可能な場合には互いに連結して環を形成してもよい。

【0046】

nは1あるいは2の整数を表し、好ましくは1である。

【0047】

Zは、含窒素芳香族ヘテロ環基を表し、具体的には単環または縮環の含窒素芳香族ヘテロ環を表し、好ましくは5ないし7員の含窒素芳香族ヘテロ環であり、より好ましくは5ないし6員の含窒素芳香族ヘテロ環であり、例えば、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、セレナゾール、ベンズトリアゾール、ベンズチアゾール、ベンズオキサゾール、ベンズセレナゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、ナフトチアゾール、ナフトオキサゾール、アザベンズイミダゾール、プリン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、トリアザインデン、テトラザインデン等があげられ、更に好ましくは、5員の含窒素芳香族ヘテロ環であり、具体的にはイミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンズトリアゾール、ベンズチアゾール、ベンズオキサゾール、チアジアゾール、オキサジアゾールが好ましく、特に好ましくは、トリアゾール、テト

ラゾールであり、最も好ましくはテトラゾールである。

【0048】

Zで表される含窒素芳香族ヘテロ環は可能な場合には更に置換基を有してもよく、置換基としては一般式(I)の L^2 の置換基として挙げたものが適用できる。

【0049】

一般式(I)中における、 $-L^2-Z-SH$ で表される修飾基の導入量は乾燥したゼラチン100gに対して 1.0×10^{-6} モル以上 2.0×10^{-3} モル以下であり、好ましくは 1.0×10^{-6} モル以上 1.5×10^{-3} モル以下であり、より好ましくは 1.0×10^{-6} モル以上 1.0×10^{-3} モル以下である。この範囲とすることにより、ハロゲン化銀写真感光材料の感度を低下せずに、かぶり濃度の上昇を抑制することができ、さらに乳剤の溶解経時後のハロゲン化銀粒子の凝集抑制効果を発揮することにより、塗設における写真性能の悪化が改良され、製造適性に優れたハロゲン化銀乳剤を調製することが可能になる。

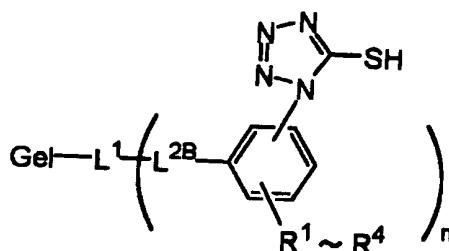
【0050】

一般式(I)で表される修飾ゼラチンの中でも、下記の一般式(II)で表される修飾ゼラチンはより好ましい。

【0051】

【化4】

一般式(II)



【0052】

一般式(II)において、Gel、 L^1 およびnはそれぞれ一般式(I)におけるそれらと同義であり、また、好ましい範囲も同様である。

【0053】

一般式 (II) において、 L^{2B} は 2 価または 3 価の連結基を表し、好ましくは炭素数 1～14 の 2 価の連結基を表す。具体的には炭素数 1～14 のアルキレン基（例えばメチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、キシリレンなど）、炭素数 6～14 のアリーレン基（例えばフェニレン、ナフチレンなど）、カルボニル基、スルホン基、スルホキシド基、エーテル基、エステル基、またはアミド基を単独あるいは 2 つ以上を組み合わせ得られる基である。 L^{2B} として好ましくは炭素数 1～12 のアルキレン基、炭素数 6～12 のアリーレン基、カルボニル基、スルホン基、スルホキシド基、エーテル基、エステル基、またはアミド基を単独あるいは 2 つ以上を組み合わせ得られる基である。具体的には、先の L^2 で例示した基が挙げられる。

【0054】

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に水素原子あるいは置換基を表し、置換基としては一般式 (I) における L^2 の置換基として挙げたものが適用できる。

【0055】

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 として好ましくはアルキル基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、ヒドロキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、カルボキシル基、ニトロ基、水素原子であり、より好ましくはアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、水素原子であり、更に好ましくは水素原子である。

【0056】

一般式 (II) において、括弧内に表される修飾基の導入量は乾燥ゼラチン 100 g に対して 1.0×10^{-6} モル以上 2.0×10^{-3} モル以下であり、好ましくは 1.0×10^{-6} モル以上 1.5×10^{-3} モル以下であり、より好ましくは 1.0×10^{-6} 以上 1.0×10^{-3} モル以下である。この範囲とすることにより、ハロゲン化銀写真感光材料の感度を低下せずに、かぶり濃度の上昇を抑制することができ、さらに乳剤の溶解経時後のハロゲン化銀粒子の凝集抑制効果を発揮することにより、塗設における写真性能の悪化が改良され、製造適性に優れたハロゲン化銀乳剤を調製することが可能になる。

【0057】

次に、本発明で用いる修飾ゼラチン（好ましくは、一般式（I）又は（II）で表される修飾ゼラチン）の一般的合成法の一例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0058】

＜本発明の修飾ゼラチンの一般的合成法＞

本発明の修飾ゼラチンは、ゼラチンあるいはゼラチン誘導体中に含まれる反応性基（例えば、アミノ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、メルカプト基などが挙げられる。）と、それらと共有結合を形成する基を有する化合物を水、あるいは水を含む有機溶媒中で反応させることによって合成することができる。

【0059】

反応温度としては、30～80℃が好ましく、より好ましくは30～70℃であり、更に好ましくは40～70℃であり、特に好ましくは45～65℃である。

【0060】

反応pH値としては5.0～11.0が好ましく、より好ましくは5.0～10.0であり、更に好ましくは6.0～9.0であり、特に好ましくは、6.5～8.5である。

【0061】

反応溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、アセトニトリル、アセトンなどに水を混合したもの、または水が好ましい。

【0062】

反応溶媒中のゼラチン固形分濃度としては、0.1～40質量%が好ましく、より好ましくは0.5～30質量%であり、更に好ましくは3～30質量%であり、特に好ましくは、5～30質量%である。

【0063】

ゼラチン中に含まれる反応性基と共有結合を形成することができる基としては、特開昭51-117619号、T. H. James「THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS 第4版」マクラミン出版、ニューヨーク、2章III節（197

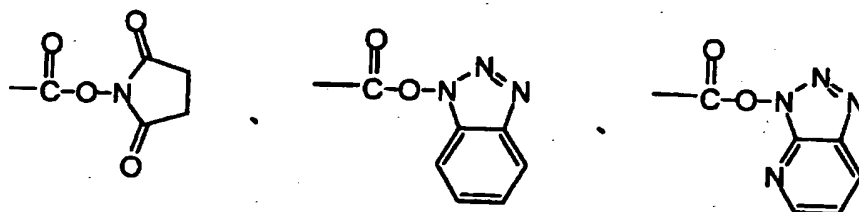
7年)、A. G. Ward、A. Courts、*「The Science and Technology of Gelatin」* 第7章Academic Press (1977年)の記載を参考にすることができる。

【0064】

ゼラチン中に含まれる反応性基と共有結合を形成することができる基として、具体的にはアルデヒド基、アセタール基、エポキシ基、イソシアネート基、活性ハロゲン基(例えばハロゲノメチレンカルボニル基、ハロゲノメチレンカルボニルオキシ基、ハロゲノメチレンカルボンアミド基、ハロゲノメチレンスルホニル基、ハロゲノメチレンスルホンアミド基、ジハロゲノ-S-トリアジン基などがある。)、活性エステル(例えば下記)、

【0065】

【化5】



【0066】

エチレンイミノ基、活性オレフィン基(例えばビニルスルホニル基、ビニルスルホンアミド基、ビニルカルボニル基、ビニルカルボンアミド基、ビニルカルボニルオキシ基などがある。)、酸ハライド(例えばカルボン酸クロリド、スルホン酸クロリドなどがある。)、スルホン酸エステル、酸無水物(例えば、コハク酸無水物、フタル酸無水物などがある。)、イソチオシアネート基、カルボン酸を縮合剤で活性化したもの、スルホン酸を縮合剤で活性化したもの、リン酸を縮合剤で活性化したもの等が挙げられる。

【0067】

カルボン酸、スルホン酸およびリン酸等を活性化する縮合剤としては、カルボジイミド(例えばN, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)、N, N'-ジイソプロピルカルボジイミド、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩(WSC)、N-シクロヘキシル-N'-[2-(N-メチル-ピペリジニオエチル)カルボジイミド・メソ-p-トルエンスルホン酸]等が

ある。)、カルボニルジイミダゾール、スルホニルクロライド(例えばトリイソプロピルベンゼンスルホニルクロライドなどがある。)、蟻酸クロライド(例えば、クロロ蟻酸イソブチル、クロロ蟻酸エチルなどがある。)、ホスホニルクロライド(例えばベンゾトリアゾリル-1-イルオキシトリス(ジメチルアミノ)ホスホニウムヘキサフルオロホスフェート(BOP試薬)などがある。)、ウロニウム塩(0-ベンゾトリアゾール-1-イル-N, N', N'-テトラメチルウロニウムヘキサフルオロホスフェートなどがある。)、カルバモイルアンモニウム塩(例えば4-(2-スルホナトエチル)-1-モルホニルカルボニルピリジニウムなどがある。)、カルベニウムクロライド塩(例えばクロロビス(モルホリノ)カルベニウムクロライドヘキサフルオロホスフェートなどがある。)などが挙げられるが、カルボン酸、スルホン酸およびリン酸等の酸とアミノ基あるいはヒドロキシル基を結合させ酸アミド結合あるいはエステル結合を形成させる縮合剤であれば何でもよい。また、これらの縮合剤を用いて他の活性エステルへ変換してもよい。

【0068】

縮合剤として好ましくはカルボジイミドであり、より好ましくは水溶性のカルボジイミドであり、更に好ましくはWSCである。

【0069】

ゼラチン中に含まれる反応性基と共有結合を形成することができる基として好ましいのは、エポキシ基、活性オレフィン基、活性エステル基、カルボン酸を縮合剤で活性化したものであり、より好ましくはエポキシ基、ビニルスルホニル基、ビニルカルボニル基、ビニルカルボンアミド基、ビニルカルボニルオキシ基、カルボン酸をカルボジイミドを用いて活性化したものであり、更に好ましくはカルボン酸をカルボジイミドを用いて活性化したものである。

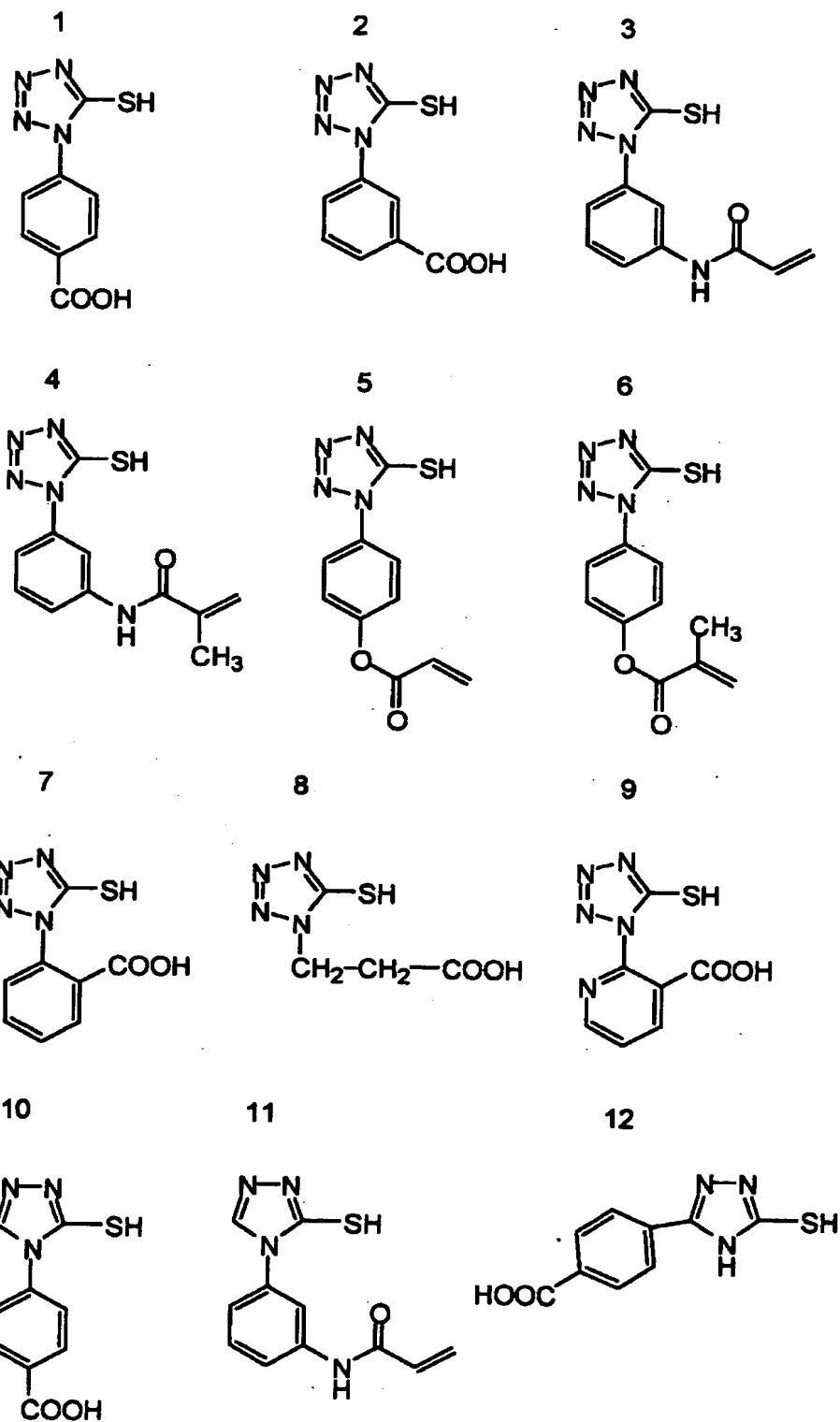
【0070】

以下にゼラチン中に含まれる反応性基と直接反応し、一般式(I)又は(II)で表される修飾ゼラチンを形成する化合物、またはゼラチン中に含まれる反応性基と、縮合剤を用いて活性化した後に反応し、一般式(I)又は(II)で表される修飾ゼラチンを形成する化合物の具体例を示すが、本発明で用いる化合物はこ

れに限定されるものではない。

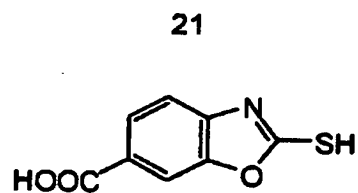
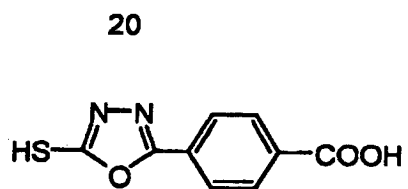
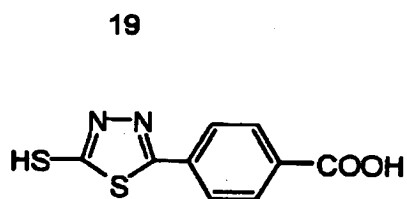
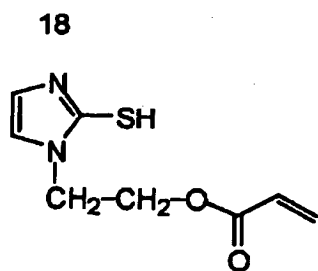
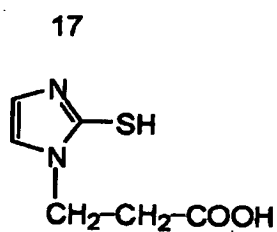
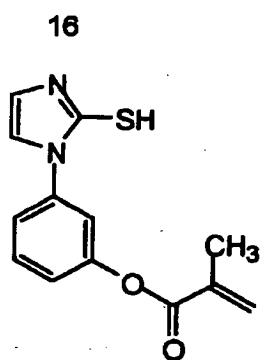
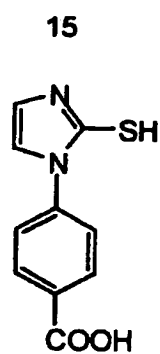
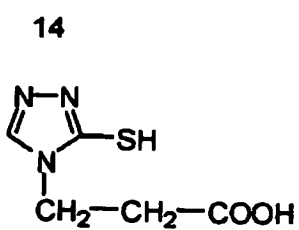
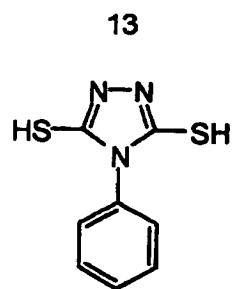
【 0 0 7 1 】

【化 6】



【0072】

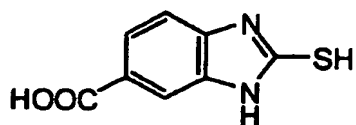
【化 7】



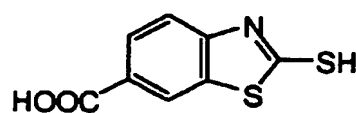
【0073】

【化 8】

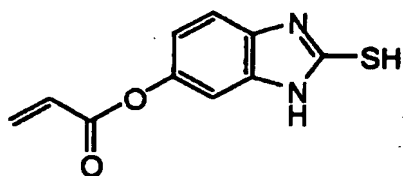
22



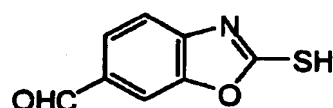
23



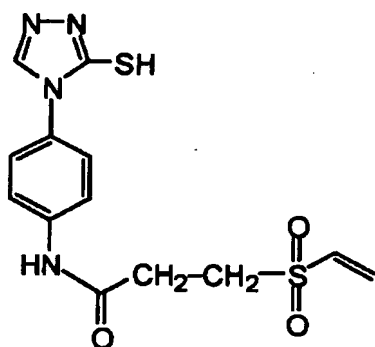
24



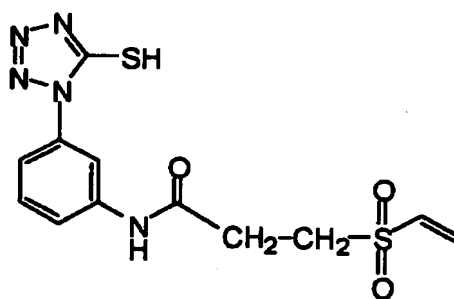
25



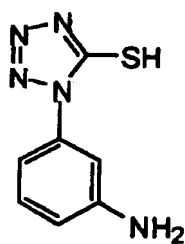
26



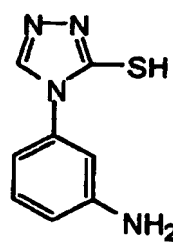
27



28



29



【0074】

本発明の修飾ゼラチンは、ハロゲン化銀写真感光材料の親水性コロイド層（例

えばハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層)の少なくとも1層に含有して使用することができる。本発明の修飾ゼラチンを含む層は好ましくは、ハロゲン化銀乳剤層およびその隣接親水性コロイド層の少なくとも1層であり、特に好ましい層はハロゲン化銀乳剤層である。本発明の修飾ゼラチンは水または親水性有機溶媒(例えばメタノール、N,N-ジメチルホルムアミド)に溶解して所望の構成層に添加される。また、本発明の修飾ゼラチンの添加時期はハロゲン化銀乳剤の粒子形成時、脱塩工程、化学熟成中、化学熟成終了後、塗布液調製時の何れであってもよい。好ましくは粒子形成時もしくは脱塩工程時である。

【 0 0 7 5 】

本発明の修飾ゼラチンを用いるハロゲン化銀写真感光材料は適切には、光、レーザーまたはX線照射に感光性のある材料であり、白黒リバーサルフィルム、白黒ネガフィルム、カラーネガフィルム、カラーリバーサルフィルム、感光性写真成分がデジタルスキャンされたフィルム、白黒反転紙、白黒紙、カラー紙、反転カラー紙、感光性写真成分がデジタルデータベースからのレーザー照射により感光された紙から選択される。ハロゲン化銀写真感光材料としてはカラーネガフィルムが好ましく、その実施態様としては例えば特開平11-305396号などを挙げることができる。

【 0 0 7 6 】

以下に、本発明の修飾ゼラチンを含むハロゲン化銀乳剤(以下、「本発明の乳剤」ともいう)について更に詳細に説明する。

【 0 0 7 7 】

本発明におけるハロゲン化銀乳剤は、臭化銀、塩化銀、沃臭化銀、沃塩臭化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、等が好ましい。

【 0 0 7 8 】

本発明の乳剤は、上記修飾ゼラチンを特定量含有するものであり、さらに含有する全ハロゲン化銀粒子の投影面積の50%以上を占めるハロゲン化銀粒子の態様により以下に述べるように分類することができる。

【 0 0 7 9 】

まず本発明に関する第 1 の乳剤であるハロゲン化銀粒子が平行な主平面が (1 1 1) 面である塩化銀含有率が 1 0 モル%未満の沃臭化銀または塩沃臭化銀よりなる平板状ハロゲン化銀粒子について説明する。

【 0 0 8 0 】

この平板状ハロゲン化銀粒子は対向する (1 1 1) 主平面と該主平面を連結する側面からなり、沃臭化銀もしくは塩沃臭化銀より成る。塩化銀を含んでもよいが、塩化銀含有率は 1 0 モル%以下、好ましくは 8 モル%以下、より好ましくは 3 モル%以下、もしくは 0 モ%である。沃化銀含有率については、好ましくは 4 0 モル%以下、より好ましくは 2 0 モル%以下である。沃化銀含有率および臭化銀含有率は、それぞれ 0. 5 モル%以上が好ましい。

【 0 0 8 1 】

沃化銀含有率に拘わらず、粒子間の沃化銀含量の分布の変動係数は 2 0 % 以下が好ましく、特に 1 0 % 以下が好ましい。

沃化銀分布について粒子内で構造を有していることが好ましい。この場合、沃化銀分布の構造は 2 重構造、3 重構造、4 重構造さらにはそれ以上の構造があり得る。また、粒子内部で沃化銀含有量が連続的に変化していてもよい。

【 0 0 8 2 】

全投影面積の 5 0 % 以上がアスペクト比 2 以上の粒子で占められる。ここで平板粒子の投影面積ならびにアスペクト比は参照用のラテックス球とともにシャドーをかけたカーボンレプリカ法による電子顕微鏡写真から測定することができる。平板粒子は上から見た時に、通常 6 角形、3 角形もしくは円形状の形態をしているが、該投影面積と等しい面積の円の直径を厚みで割った値がアスペクト比である。平板粒子の形状は 6 角形の比率が高い程好ましく、また、6 角形の各隣接する辺の長さの比は 1 : 2 以下であることが好ましい。

【 0 0 8 3 】

平板粒子は、投影面積径で 0. 1 μ m 以上 2 0. 0 μ m 以下が好ましく、0. 2 μ m 以上 1 0. 0 μ m 以下がさらに好ましい。投影面積径とは、ハロゲン化銀粒子の投影面積と等しい面積の円の直径である。また、平板粒子の厚みは、0. 0 1 μ m 以上 0. 5 μ m 以下、好ましくは 0. 0 2 μ m 以上 0. 4 μ m 以下が好

ましい。平板粒子の厚みとは二つの主平面の間隔である。球相当径では $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $5.0 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.2 \mu\text{m}$ 以上 $3 \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。球相当径とは、個々の粒子の体積と等しい体積を有する球の直径である。また、個々の粒子のアスペクト比は、1 以上 100 以下が好ましく、2 以上 50 以下がさらに好ましい。アスペクト比とは粒子の投影面積径をその粒子の厚みで割った値である。

【0084】

本発明に関する第1、および後述の第2の乳剤が含有するハロゲン化銀粒子は単分散性であることが好ましい。本発明に関する第1および第2の乳剤が含有する全ハロゲン化銀粒子の球相当径の変動係数は30%以下、好ましくは25%以下である。また、平板状粒子の場合は投影面積径の変動係数も重要であり、本発明の全ハロゲン化銀粒子の投影面積径の変動係数は30%以下であることが好ましく、より好ましくは25%以下であり、更に好ましくは20%以下である。また、平板状粒子の厚みの変動係数は、30%以下が好ましく、より好ましくは25%以下であり、更に好ましくは20%以下である。変動係数とは個々のハロゲン化銀粒子の投影面積径の分布の標準偏差を平均投影面積径で割った値、もしくは、個々のハロゲン化銀平板状粒子の厚みの分布の標準偏差を平均厚みで割った値である。

【0085】

本発明に関する第1および第2の乳剤が含有する平板粒子の双晶面間隔は米国特許第5,219,720号に記載のように $0.012 \mu\text{m}$ 以下にしたり、特開平5-249585号に記載のように(111)主平面間距離/双晶面間隔を15以上にしてもよく、目的に応じて選んでよい。

【0086】

アスペクト比が高い程、著しい効果が得られるので、平板粒子乳剤は全投影面積の50%以上が好ましくはアスペクト比5以上の粒子で占められることが好ましい。さらに好ましくはアスペクト比8以上である。アスペクト比があまり大きくなりすぎると、前述した粒子サイズ分布の変動係数が大きくなる方向になるために、通常アスペクト比は100以下が好ましい。

【0087】

平板粒子の転位線は、例えばJ. F. Hamilton, Phot. Sci. Eng., 11, 57, (1967)やT. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Japan, 35, 213, (1972)に記載の、低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接的な方法により観察することができる。すなわち乳剤から粒子に転位線が発生するほどの圧力をかけないように注意して取り出したハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、電子線による損傷（プリントアウト等）を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察を行う。この時粒子の厚みが厚い程、電子線が透過しにくくなるので高圧型（0.25 μ mの厚さの粒子に対して200 kV以上）の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。このような方法により得られた粒子の写真より、主平面に対して垂直方向から見た場合の各粒子についての転位線の位置および数を求めることができる。

【0088】

転位線の数、好ましくは1粒子当たり平均10本以上である。より好ましくは1粒子当たり平均20本以上である。転位線が密集して存在する場合、または転位線が互いに交わって観察される場合には、1粒子当たりの転位線の数には数えることができない場合がある。しかしながら、これらの場合においても、およそ10本、20本、30本という程度には数えることが可能であり、明らかに、数本しか存在しない場合とは区別できる。転位線の数、1粒子当たりの平均数については100粒子以上について転位線の数、数平均として求める。

【0089】

転位線は、例えば平板粒子の側面近傍に導入することができる。この場合転位は側面にほぼ垂直であり、平板状粒子の中心から辺（側面）までの距離の長さのx%の位置から始まり側面に至るように転位線が発生している。このxの値は好ましくは10以上100未満であり、より好ましくは30以上99未満であり、最も好ましくは50以上98未満である。この時、この転位線の開始する位置を結んでつくられる形状は粒子形と相似に近いが、完全な相似形ではなく、ゆがむことがある。この型の転位数は粒子の中心領域には見られない。転位線の方法は

結晶学的におおよそ(211)方向であるがしばしば蛇行しており、また互いに交わっていることもある。

【0090】

また平板粒子の側面近傍の全域に渡ってほぼ均一に転位線を有していても、側面近傍の局所的な位置に転位線を有していてもよい。すなわち六角形平板ハロゲン化銀粒子を例にとると、6つの頂点の近傍のみに転位線が限定されていてもよいし、そのうちの1つの頂点近傍のみに転位線が限定されていてもよい。逆に6つの頂点近傍を除く辺のみに転位線が限定されていることも可能である。

【0091】

また平板粒子の平行な2つの主平面の中心を含む領域に渡って転位線が形成されていてもよい。主平面の全域に渡って転位線が形成されている場合には転位線の方法は主平面に垂直な方向から見ると結晶学的におおよそ(211)方向の場合もあるが(110)方向またはランダムに形成されている場合もあり、さらに各転位線の長さもランダムであり、主平面上に短い線として観察される場合と、長い線として辺(外周)まで到達して観察される場合がある。転位線は直線のこととあれば蛇行していることも多い。また、多くの場合互いに交わっている。

【0092】

転位線の位置は以上のように側面近傍または主平面上または局所的な位置に限定されていてもよいし、これらが組み合わされて、形成されていてもよい。すなわち、側面近傍と主平面上に同時に存在していてもよい。

【0093】

この平板粒子乳剤の粒子表面のヨウ化銀含有量は、好ましくは10モル%以下で、特に好ましくは5モル%以下である。本発明の粒子表面のヨウ化銀含有量はXPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)を用いて測定される。ハロゲン化銀粒子表面付近のヨウ化銀含量の分析に使用されるXPS法の原理に関しては、相原らの、「電子の分光」(共立ライブラリー16、共立出版発行、昭和53年)を参考にすることができる。XPSの標準的な測定法は、励起X線としてMg-K α を使用し、適当な試料形態としたハロゲン化銀から放出される沃素(I)と銀(Ag)の光電子(通常はI-3d5/

2、 $Ag - 3d5/2$ の強度を観測する方法である。沃素の含量を求めるには、沃素の含量が既知である数種類の標準試料を用いて沃素 (I) と銀 (Ag) の光電子の強度比 (強度 (I) / 強度 (Ag)) の検量線を作成し、この検量線からもとめることができる。ハロゲン化銀乳剤ではハロゲン化銀粒子表面に吸着したゼラチンを蛋白質分解酵素などで分解、除去した後に XPS の測定をおこなわなければならない。粒子表面のヨウ化銀含有量が 10 モル% 以下の平板粒子乳剤とは、1 つの乳剤に含まれる乳剤粒子を、XPS で分析したときにヨウ化銀含量が 10 モル% 以下であるものをさす。この場合、明瞭に 2 種以上の乳剤が混合されているときには、遠心分離法、濾別法など適当な前処理を施した上で同一種類の乳剤につき分析を行なう必要がある。

【 0 0 9 4 】

本発明の平板粒子乳剤の構造は例えば臭化銀 / 沃臭化銀 / 臭化銀からなる 3 重構造粒子ならびにそれ以上の高次構造も好ましい。構造間の沃化銀含有率の境界は明確なものであっても、連続的になだらかに変化しているものであっても、いずれでもよい。通常、粉末 X 線回折法を用いた沃化銀含有量の測定では沃化銀含有量の異なる明確な 2 山を示す様なことはなく、高沃化銀含有率の方向にすそをひいたような X 線回折プロフィールを示す。表面よりも内側の層の沃化銀含有率が高いことが好ましく、表面よりも内側の層の沃化銀含有率は好ましくは 5 モル% 以上高く、より好ましくは 7 モル% 以上高い。

【 0 0 9 5 】

次に、本発明に関する第 2 の乳剤である平行な主平面が (1 1 1) 面であり、最小の長さを有する辺の長さに対する最大の長さを有する辺の長さの比が 2 以下である六角形ハロゲン化銀粒子の頂点部、および / または側面部、および / または主平面部に 1 粒子当たり少なくとも一個以上のエピタキシャル接合を有する粒子について説明する。エピタキシャル接合した粒子とは、ハロゲン化銀粒子本体の他に該粒子と接合した結晶部 (すなわち、エピタキシャル部) を持つ粒子であり、接合した結晶部は通常ハロゲン化銀粒子本体から突出している。接合した結晶部 (エピタキシャル部) の粒子全銀量に対する割合は 2 % 以上 3 0 % 以下が好ましく、5 % 以上 1 5 % 以下がより好ましい。エピタキシャル部は粒子本体のどの

部分に存在してもよいが、粒子主平面部、粒子側面部、粒子頂点部が好ましい。エピタキシャルの個数は、少なくとも一つ以上が好ましい。また、エピタキシャル部の組成は、 AgCl 、 AgBrCl 、 AgBrClI 、 AgBrI 、 AgI 、 AgSCN 等が好ましい。エピタキシャル部が存在する場合、粒子内部には転位線が存在してもよいが、存在しなくてもよい。

【0096】

第2の乳剤においては、第1の乳剤と同様、前記ハロゲン化銀粒子は塩化銀含有率10モル%未満の沃臭化銀または塩沃臭化銀よりなる。

【0097】

次に、本発明に関する、第1の乳剤および第2の乳剤ハロゲン化銀粒子の調製方法について説明する。

本発明の調製工程としては、(a)基盤粒子形成工程と、それに引き続く粒子形成工程((b)工程)から成る。基本的に(a)工程に引き続き(b)工程を行うことがより好ましいが、(a)工程のみでもよい。(b)工程は、(b1)転位導入工程、(b2)頂点部転位限定導入工程、または(b3)エピタキシャル接合工程、のいずれでもよく、少なくとも一つでもよければ、二つ以上組み合わせてもよい。

【0098】

まず、(a)基盤粒子形成工程について説明する。基盤部は、粒子形成に使用した全銀量に対して少なくとも50%以上が好ましく、さらに好ましくは60%以上である。また、基盤部の銀量に対するヨードの平均含有率は0mol%以上30mol%以下が好ましく、0mol%以上15mol%以下がさらに好ましい。また、基盤部は必要に応じてコアシェル構造を取ってもよい。この際、基盤部のコア部は基盤部の全銀量に対して50%以上70%以下であることが好ましく、コア部の平均ヨード組成は0mol%以上30mol%以下が好ましく、0mol%以上15mol%以下が更に好ましい。シェル部のヨード組成は0mol%以上3mol%以下が好ましい。

【0099】

ハロゲン化銀乳剤の調製方法としては、ハロゲン化銀核を形成した後、更にハ

ロゲン化銀粒子を成長させて所望のサイズの粒子を得る方法が一般的であり、本発明も同様であることに変わりはない。また、平板状粒子の形成に関しては、少なくとも核形成、熟成、成長の工程が含まれる。この工程は、米国特許第4,945,037号に詳細に記載されている。

【0100】

1. 核形成

平板粒子の核形成は、一般にはゼラチンの水溶液を保持する反応容器に、銀塩水溶液とハロゲン化アルカリ水溶液を添加して行われるダブルジェット法、あるいはハロゲン化アルカリを含むゼラチン溶液に銀塩水溶液を添加するシングルジェット法が用いられる。また、必要に応じて銀塩を含むゼラチン溶液にハロゲン化アルカリ水溶液を添加する方法も用いることができる。さらに、必要に応じて特開昭2-44335号に開示されている混合器にゼラチン溶液と銀塩溶液とハロゲン化アルカリ水溶液を添加し、ただちにそれを反応容器に移すことによって平板粒子の核形成を行うこともできる。また、米国特許第5,104,786号に開示されているように、ハロゲン化アルカリと保護コロイド溶液を含む水溶液をパイプに通しそこに銀塩水溶液を添加することにより核形成を行うこともできる。また、米国特許第6,022,681号記載の塩素含有量が核形成に使用した銀量に対して10モル%以上であるような核形成を用いてもよい。

【0101】

核形成は、ゼラチンを分散媒とし、 pBr が1～4の条件で分散媒形成することが好ましい。ゼラチンの種類としては、アルカリ処理ゼラチン、低分子量ゼラチン（分子量：3000～4万）、米国特許第4,713,320号および同第4,942,120号に記載の酸化処理ゼラチン、および低分子量の酸化処理ゼラチンを用いてもよい。特に低分子量の酸化処理ゼラチンを用いることは好ましい。

【0102】

分散媒の濃度は、10質量%以下が好ましく、さらに1質量%以下がより好ましい。

核形成時の温度は、5～60℃が好ましいが、平均粒径が0.5 μm 以下の微

粒子平板粒子を作る場合は 5 ~ 4 8 ℃ がより好ましい。

分散媒の pH は、1 以上 1 0 以下が好ましいが、1. 5 以上 9 以下がさらに好ましい。

【 0 1 0 3 】

また、米国特許第 5, 1 4 7, 7 7 1 号、同第 5, 1 4 7, 7 7 2 号、同第 5, 1 4 7, 7 7 3 号、同第 5, 1 7 1, 6 5 9 号、同第 5, 2 1 0, 0 1 3 号、同第 5, 2 5 2, 4 5 3 号、および特許第 3, 0 8 9, 5 7 8 号に記載のポリアルキレンオキサイド化合物を核形成工程、もしくは後の熟成工程、および成長工程で添加することが可能である。

【 0 1 0 4 】

2. 熟成

1. における核形成では、平板粒子以外の微粒子（特に、八面体および一重双晶粒子）が形成される。次に述べる成長過程に入る前に平板粒子以外の粒子を消滅せしめ、平板粒子となるべき形状でかつ単分散性のよい核を得る必要がある。これを可能とするために、核形成に引き続いてオストワルド熟成を行うことがよく知られている。

【 0 1 0 5 】

核形成後直ちに p B r を調節した後、温度を上昇させ六角平板粒子比率が最高となるまで熟成を行う。この時に、ゼラチン溶液を追添加してもよい。その際の分散媒溶液に対するゼラチンの濃度は、1 0 質量% 以下であることが好ましい。この時使用する追添加ゼラチンは、アルカリ処理ゼラチン、アミノ基が 9 5 % 以上修飾されたコハク化ゼラチンやトリメリット化ゼラチンのような特開平 1 1 - 1 4 3 0 0 2 号記載のアミノ基修飾ゼラチン、特開平 1 1 - 1 4 3 0 0 3 号記載のイミダゾール基修飾ゼラチン、および酸化処理ゼラチンを用いる。特に、コハク化ゼラチンやトリメリット化ゼラチンを用いることが好ましい。

熟成の温度は、4 0 ~ 8 0 ℃、好ましくは 5 0 ~ 8 0 ℃ であり、p B r は 1. 2 ~ 3. 0 である。また、p H は 1. 5 以上 9 以下が好ましい。

【 0 1 0 6 】

また、この時平板粒子以外の粒子を速やかに消失せしめるために、ハロゲン化銀

溶剤を添加してもよい。この場合のハロゲン化銀溶剤の濃度としては、 0.3mol/L 以下が好ましく、 0.2mol/L 以下がより好ましい。直接反転用乳剤として用いる場合は、ハロゲン化銀溶剤として、アルカリ性側で用いられる NH_3 より、中性、酸性側で用いられるチオエーテル化合物等のハロゲン化銀溶剤の方が好ましい。

このように熟成して、ほぼ100%平板状粒子のみとする。

【0107】

熟成が終わった後、次の成長過程でハロゲン化銀溶剤が不要の場合は次のようにしてハロゲン化銀溶剤を除去する。

- (i) NH_3 のようなアルカリ性ハロゲン化銀溶剤の場合は、 HNO_3 のような Ag^+ との溶解度積の大きな酸を加えて無効化する。
- (ii) チオエーテル系ハロゲン化銀溶剤の場合は、特開昭60-136736号に記載のごとく H_2O_2 等の酸化剤を添加して無効化する。

【0108】

3. 成長

熟成過程に続く結晶成長期の pBr は1.4～3.5に保つことが好ましい。成長過程に入る前の分散媒溶液中のゼラチン濃度が低い場合（1質量%以下）に、ゼラチンを追添加する場合がある。その際、分散媒溶液中のゼラチン濃度は、1～10質量%にすることが好ましい。この時使用するゼラチンは、アルカリ処理ゼラチン、アミノ基が95%以上修飾されたコハク化ゼラチンやトリメリット化ゼラチン、および酸化処理ゼラチンを用いる。特に、コハク化ゼラチンやトリメリット化ゼラチンを用いることが好ましい。

【0109】

成長中の pH は、2以上10以下、好ましくは4以上8以下である。ただし、コハク化ゼラチンおよびトリメリット化ゼラチン存在時には5以上8以下が好ましい。結晶成長期における Ag^+ 、およびハロゲンイオンの添加速度は、結晶臨界成長速度の20～100%、好ましくは30～100%の結晶成長速度になるようにする事が好ましい。この場合、結晶成長とともに銀イオンおよびハロゲンイオンの添加速度を増加させていくが、その場合、特公昭48-36890号、同52-163

64号記載のように、銀塩およびハロゲン塩水溶液の添加速度を上昇させてもよく、水溶液の濃度を増加させてもよい。銀塩水溶液とハロゲン塩水溶液を同時に添加するダブルジェット法で行ってもよいが、米国特許第4, 672, 027号および同第4, 693, 964号に記載の硝酸銀水溶液と臭化物を含むハロゲン水溶液と沃化銀微粒子乳剤を同時に添加することが好ましい。この際、成長の温度は、50℃以上90℃以下が好ましく、60℃以上85℃以下が更に好ましい。また、添加するAgI微粒子乳剤は、あらかじめ調製したものでもよく、連続的に調製しながら添加してもよい。この際の調製方法は特開平10-43570号を参考にできる。

【0110】

添加するAgI乳剤の平均粒子サイズは0.005 μm 以上0.1 μm 以下、好ましくは0.007 μm 以上0.08 μm 以下である。基盤粒子のヨード組成は、添加するAgI乳剤の量により変化させることができる。

【0111】

さらに、銀塩水溶液とハロゲン塩水溶液の添加の代わりに、ヨウ臭化銀微粒子を添加することは好ましい。この際、微粒子のヨード量を所望する基盤粒子のヨード量と等しくすることで、所望のヨード組成の基盤粒子が得られる。ヨウ臭化銀微粒子はあらかじめ調製したものでもよいが、連続的に調製しながら添加する方が好ましい。添加するヨウ臭化銀微粒子サイズは、0.005 μm 以上0.1 μm 以下、好ましくは0.01 μm 以上0.08 μm 以下である。成長時の温度は50℃以上90℃以下、好ましくは60℃以上85℃以下である。

【0112】

次に、(b)工程について説明する。

まず、(b1)工程について説明する。(b1)工程は第1シェル工程と第2シェル工程から成る。上述した基盤に第1シェルを設ける。第1シェルの比率は好ましくは全銀量に対して1モル%以上30モル%以下であって、その平均沃化銀含有率20モル%以上100モル%以下である。より好ましくは第1シェルの比率は全銀量に対して1モル%以上20モル%以下であって、その平均沃化銀含有率25モル%以上100モル%以下である。基盤への第1シェルの成長は基本

的には硝酸銀水溶液と沃化物と臭化物を含むハロゲン水溶液をダブルジェット法で添加する。もしくは硝酸銀水溶液と沃化物を含むハロゲン水溶液をダブルジェット法で添加する。もしくは沃化物を含むハロゲン水溶液をシングルジェット法で添加する。

【 0 1 1 3 】

以上のいずれの方法でも、それらの組み合わせでもよい。第 1 シェルの平均沃化銀含有率から明らかなように、第 1 シェル形成時には沃臭化銀混晶の他に沃化銀が析出し得る。いずれの場合でも通常は、次の第 2 シェルの形成時に、沃化銀は消失し、すべて沃臭化銀混晶に変化する。

【 0 1 1 4 】

第 1 シェルの形成の好ましい方法として沃臭化銀もしくは沃化銀微粒子乳剤を添加して熟成し溶解する方法がある。さらに、好ましい方法として沃化銀微粒子乳剤を添加して、その後硝酸銀水溶液の添加もしくは硝酸銀水溶液とハロゲン水溶液を添加する方法がある。この場合、沃化銀微粒子乳剤の溶解は、硝酸銀水溶液の添加により促進されるが、添加した沃化銀微粒子乳剤の銀量を用いて第 1 シェルとし、沃化銀含有率 1 0 0 モル%とする。そして添加した硝酸銀水溶液の銀量を用いて第 2 シェルとして計算する。沃化銀微粒子乳剤は急激に添加されることが好ましい。

【 0 1 1 5 】

沃化銀微粒子乳剤を急激に添加するとは、好ましくは 1 0 分以内に沃化銀微粒子乳剤を添加することをいう。より好ましくは 7 分以内に添加することをいう。この条件は添加する系の温度、p B r、p H、ゼラチン等の保護コロイド剤の種類、濃度、ハロゲン化銀溶剤の有無、種類、濃度等により変化しうるが、上述したように短い方が好ましい。添加する時には実質的に硝酸銀等の銀塩水溶液の添加は行なわれない方が好ましい。添加時の系の温度は 4 0℃以上 9 0℃以下が好ましく、5 0℃以上 8 0℃以下が特に好ましい。

【 0 1 1 6 】

沃化銀微粒子乳剤は実質的に沃化銀であればよく、混晶となり得る限りにおいて臭化銀および／または塩化銀を含有していてもよい。好ましくは 1 0 0 %沃化

銀である。沃化銀はその結晶構造において β 体、 γ 体ならびに米国特許第4, 672, 026号に記載されているように α 体もしくは α 体類似構造があり得る。

【0117】

本発明においては、その結晶構造の制限は特にはないが、 β 体と γ 体の混合物がさらに好ましくは β 体が用いられる。沃化銀微粒子乳剤は米国特許第5, 004, 679号等に記載の添加する直前に形成したものでよいし、通常の水洗工程を経たものでよいが、本発明においては好ましくは通常の水洗工程を経たものが用いられる。沃化銀微粒子乳剤は、米国特許第4, 672, 026号等に記載の方法で容易に形成できうる。粒子形成時のpI値を一定にして粒子形成を行う、銀塩水溶液と沃化物塩水溶液のダブルジェット添加法が好ましい。ここでpIは系の I^- イオン濃度の逆数の対数である。温度、pI、pH、ゼラチン等の保護コロイド剤の種類、濃度、ハロゲン化銀溶剤の有無、種類、濃度等に特に制限はないが、粒子のサイズは $0.1\mu m$ 以下、より好ましくは $0.07\mu m$ 以下が本発明に都合がよい。微粒子であるために粒子形状は完全には特定できないが粒子サイズの分布の変動係数は25%以下が好ましい。特に20%以下の場合には、本発明の効果が著しい。ここで沃化銀微粒子乳剤のサイズおよびサイズ分布は、沃化銀微粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、カーボンレプリカ法ではなく直接、透過法によって観察して求める。これは粒子サイズが小さいために、カーボンレプリカ法による観察では測定誤差が大きくなるためである。粒子サイズは観察された粒子と等しい投影面積を有する円の直径と定義する。粒子サイズの分布についても、この等しい投影面積円直径を用いて求める。本発明において最も有効な沃化銀微粒子は粒子サイズが $0.06\mu m$ 以下 $0.02\mu m$ 以上であり、粒子サイズ分布の変動係数が1.8%以下である。

【0118】

沃化銀微粒子乳剤は上述の粒子形成後、好ましくは米国特許第2, 614, 929号等に記載の通常の水洗およびpH、pI、ゼラチン等の保護コロイド剤の濃度調整ならびに含有沃化銀の濃度調整が行われる。pHは5以上7以下が好ましい。pI値は沃化銀の溶解度が最低になるpI値もしくはその値よりも高いpI値に設定することが好ましい。保護コロイド剤としては、平均分子量10万程

度の通常のゼラチンが好ましく用いられる。平均分子量 2 万以下の低分子量ゼラチンも好ましく用いられる。また上記の分子量の異なるゼラチンを混合して用いると都合がよい場合がある。乳剤 1 k g あたりのゼラチン量は好ましくは 1 0 g 以上 1 0 0 g 以下である。より好ましくは 2 0 g 以上 8 0 g 以下である。乳剤 1 k g あたりの銀原子換算の銀量は好ましくは 1 0 g 以上 1 0 0 g 以下である。より好ましくは 2 0 g 以上 8 0 g 以下である。ゼラチン量および／または銀量は沃化銀微粒子乳剤を急激に添加するのに適した値を選択することが好ましい。

【 0 1 1 9 】

沃化銀微粒子乳剤は、通常あらかじめ溶解して添加するが、添加時には系の攪拌効率を十分に高める必要がある。好ましくは攪拌回転数は、通常よりも高めに設定される。攪拌時の泡の発生を防じるために消泡剤の添加は効果的である。具体的には、米国特許第 5, 2 7 5, 9 2 9 号の実施例等に記述されている消泡剤が用いられる。

【 0 1 2 0 】

第 1 シェル形成のさらに好ましい方法として、従来の沃化物イオン供給法（フリーな沃化物イオンを添加する方法）のかわりに米国特許第 5, 4 9 6, 6 9 4 号に記載の沃化物イオン放出剤を用いて、沃化物イオンを急激に生成せしめながら沃化銀を含むハロゲン化銀相を形成することができる。

【 0 1 2 1 】

沃化物イオン放出剤は沃化物イオン放出調節剤（塩基および／または求核試薬）との反応により沃化物イオンを放出するが、この際に用いる求核試薬としては好ましくは以下の化学種が挙げられる。例えば、水酸化物イオン、亜硫酸イオン、ヒドロキシルアミン、チオ硫酸イオン、メタ重亜硫酸イオン、ヒドロキサム酸類、オキシム類、ジヒドロキシベンゼン類、メルカプタン類、スルフィン酸塩、カルボン酸塩、アンモニア、アミン類、アルコール類、尿素類、チオ尿素類、フェノール類、ヒドラジン類、ヒドラジド類、セミカルバジド類、ホスフィン類、スルフィド類が挙げられる。

【 0 1 2 2 】

塩基や求核試薬の濃度、添加方法、また反応液の温度をコントロールすること

により沃化物イオンの放出速度、タイミングをコントロールすることができる。
塩基として好ましくは水酸化アルカリが挙げられる。

【0123】

沃化物イオンを急激に生成せしめるのに用いる沃化物イオン放出剤及び沃化物イオン放出調節剤の好ましい濃度範囲は $1 \times 10^{-7} \sim 20 \text{ M}$ であり、より好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 10 \text{ M}$ 、さらに好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 5 \text{ M}$ 、特に好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 2 \text{ M}$ である。

濃度が 20 M を上回ると、分子量の大きい沃化物イオン放出剤及び沃化物イオン放出剤の添加量が粒子形成容器の容量に対して多くなり過ぎるため好ましくない。

また、 $1 \times 10^{-7} \text{ M}$ を下回ると沃化物イオン放出反応速度が遅くなり、沃化物イオン放出剤を急激に生成せしめるのが困難になるため好ましくない。

【0124】

好ましい温度範囲は $30 \sim 80^\circ \text{C}$ あり、より好ましくは $35 \sim 75^\circ \text{C}$ 特に好ましくは $35 \sim 60^\circ \text{C}$ ある。

温度が 80°C 上回る高温では一般に沃化物イオン放出反応速度が極めて速くなり、また 30°C 下回る低温では一般に沃化物イオン放出反応速度が極めて遅くなるため、それぞれ使用条件が限られ好ましくない。

【0125】

沃化物イオンの放出の際に塩基を用いる場合、液 pH の変化を用いてもよい。

【0126】

この時、沃化物イオンの放出速度、タイミングをコントロールするのに好ましい pH の範囲は $2 \sim 12$ であり、より好ましくは $3 \sim 11$ 、特に好ましくは $5 \sim 10$ 、最も好ましくは調節後の pH が $7.5 \sim 10.0$ である。 $\text{pH} 7$ の中性条件下でも水のイオン積により定まる水酸化物イオンが調節剤として作用する。

【0127】

また、求核試薬と塩基を併用してもよく、この時も pH を上記の範囲でコントロールし、沃化物イオンの放出速度、タイミングをコントロールしてもよい。

沃化物イオン放出剤から沃素原子を沃化物イオンの形で放出させる場合、全沃

素原子を放出させてもよいし、一部は分解せずに残っていてもよい。

【 0 1 2 8 】

上述した基盤および第 1 シェルを有する平板粒子上に第 2 シェルを設ける。第 2 シェルの比率は好ましくは全銀量に対して 1 0 モル % 以上 4 0 モル % 以下であって、その平均沃化銀含有率が 0 モル % 以上 5 モル % 以下である。より好ましくは第 2 シェルの比率は全銀量に対して 1 5 モル % 以上 3 0 モル % 以下であって、その平均沃化銀含有率が 0 モル % 以上 3 モル % 以下である。基盤および第 1 シェルを有する平板粒子上への第 2 シェルの成長は該平板粒子のアスペクト比を上げる方向でも下げる方向でもよい。基本的には硝酸銀水溶液と臭化物を含むハロゲン水溶液をダブルジェット法で添加することにより第 2 シェルの成長は行なわれる。もしくは臭化物を含むハロゲン水溶液を添加した後、硝酸銀水溶液をシングルジェット法で添加してもよい。系の温度、pH、ゼラチン等の保護コロイド剤の種類、濃度、ハロゲン化銀溶剤の有無、種類、濃度等は広範に変化しうる。pBr については、本発明においては該層の形成終了時の pBr が該層の形成初期時の pBr よりも高くなることが好ましい。好ましくは該層の形成初期の pBr が 2.9 以下であり該層の形成終了時の pBr が 1.7 以上である。さらに好ましくは該層の形成初期の pBr が 2.5 以下であり該層の形成終了時の pBr が 1.9 以上である。最も好ましくは該層の形成初期の pBr が 2.3 以下 1 以上である。最も好ましくは該層の終了時の pBr が 2.1 以上 4.5 以下である。

【 0 1 2 9 】

(b1) 工程の部分には転位線が存在することが好ましい。転位線は平板粒子の側面部近傍に存在することが好ましい。側面部近傍とは、平板粒子の六辺の側面部とその内側部分、すなわち (b1) 工程で成長させた部分のことである。側面部に存在する転位線は 1 粒子当たり平均 1 0 本以上が好ましい。より好ましくは 1 粒子当たり平均 2 0 本以上である。転位線が密集して存在する場合、または転位線が互いに交わって観察される場合には、1 粒子当たりの転位線の数には数えることができない場合がある。しかしながら、これらの場合においても、およそ 1 0 本、2 0 本、3 0 本という程度には数えることが可能であり、明らかに数本しか存在しない場合とは区別できる。転位線の数 1 粒子当たりの平均数につ

いては 1 0 0 粒子以上について転位線の数数を数えて、数平均として求める。

【 0 1 3 0 】

本発明の平板粒子は粒子間の転位線量分布が均一であることが望ましい。本発明の乳剤は 1 粒子当たり 1 0 本以上の転位線を含むハロゲン化銀粒子が全粒子の 1 0 0 ないし 5 0 % を占めることが好ましく、より好ましくは 1 0 0 ないし 7 0 % を、特に好ましくは 1 0 0 ないし 9 0 % を占める。5 0 % を下回ると粒子間の均質性の点で好ましくない。

【 0 1 3 1 】

本発明において転位線を含む粒子の割合及び転位線の本数を求める場合は、少なくとも 1 0 0 粒子について転位線を直接観察して求めることが好ましく、より好ましくは 2 0 0 粒子以上、特に好ましくは 3 0 0 粒子以上について観察して求める。

【 0 1 3 2 】

次に、(b 2) 工程について説明する。

一つ目の態様としては、頂点近傍のみをヨウ化物イオンにより溶解する方法、二つ目の態様としては、銀塩溶液とヨウ化物塩溶液を同時に添加する方法、三つ目の態様としては、ハロゲン化銀溶剤を用いて頂点近傍のみを実質的に溶解する方法、四つ目の態様としてはハロゲン変換を介する方法がある。

【 0 1 3 3 】

一つ目の態様であるヨウ化物イオンにより溶解する方法について説明する。

【 0 1 3 4 】

基盤粒子にヨウ化物イオンを添加することで基盤粒子の各頂点部近傍が溶解して丸みを帯びる。続けて、硝酸銀溶液と臭化物溶液、または、硝酸銀溶液と臭化物溶液とヨウ化物溶液の混合液を同時に添加すると粒子は更に成長して頂点近傍に転位が導入される。この方法に関しては、特開平 4 - 1 4 9 5 4 1 号、および特開平 9 - 1 8 9 9 7 4 号を参考にできる。

【 0 1 3 5 】

本態様において添加されるヨウ化物イオンの総量は、該ヨウ化物イオン総モル数を基盤粒子の総銀量モル数で除した値に 1 0 0 を掛けた値を I_2 (モル%) と

した時、基盤粒子のヨウ化銀含有率 I_1 (モル%) に対して、 $(I_2 - I_1)$ が 0 以上 8 以下を満たすことが本発明に従う効果的な溶解を得る上で好ましく、より好ましくは 0 以上 4 以下である。

【0136】

本態様において添加されるヨウ化物イオンの濃度は低い方が好ましく、具体的には 0.2 モル/L 以下の濃度であることが好ましく、更に好ましくは 0.1 モル/L。

また、ヨウ化物イオン添加時の pAg は 8.0 以上が好ましく、更に好ましくは 8.5 以上である。

【0137】

基盤粒子へのヨウ化物イオンの添加による該基盤粒子の頂点部溶解に引き続き、硝酸銀溶液の単独添加、または、硝酸銀溶液と臭化物溶液、もしくは、硝酸銀溶液と臭化物溶液とヨウ化物溶液の混合液を同時に添加して粒子を更に成長させ頂点近傍に転位を導入させる。

【0138】

二つ目の態様である銀塩溶液とヨウ化物塩溶液との同時添加による方法について説明する。基盤粒子に対して銀塩溶液とヨウ化物塩溶液を急速に添加することで粒子の頂点部にヨウ化銀もしくはヨウ化銀含有率の高いハロゲン化銀をエピタキシャル生成させることができる。この際、銀塩溶液とヨウ化物塩溶液の好ましい添加速度は 0.2 分～0.5 分であり、更に好ましくは 0.5 分から 2 分である。この方法に関しては、特開平 4-149541 号に詳細に記載されているので、参考にすることができる。

【0139】

基盤粒子へのヨウ化物イオンの添加による該基盤粒子の頂点部溶解に引き続き、硝酸銀溶液の単独添加、または、硝酸銀溶液と臭化物溶液、もしくは、硝酸銀溶液と臭化物溶液とヨウ化物溶液の混合液を同時に添加して粒子を更に成長させ頂点近傍に転位を導入させる。

【0140】

三つ目の態様であるハロゲン化銀溶剤を用いる方法について説明する。

基盤粒子を含む分散媒にハロゲン化銀溶剤を加えた後、銀塩溶液とヨウ化物塩溶液を同時添加すると、ハロゲン化銀溶剤により溶解した基盤粒子の頂点部にヨウ化銀もしくはヨウ化銀含率の高いハロゲン化銀が優先的に成長することになる。この際、銀塩溶液およびヨウ化物塩溶液は急速に添加する必要はない。この方法に関しては、特開平 4 - 1 4 9 5 4 1 号に詳細に記載されているので、これを参考にできる。

【 0 1 4 1 】

基盤粒子へのヨウ化物イオンの添加による該基盤粒子の頂点部溶解に引き続き、硝酸銀溶液の単独添加、または、硝酸銀溶液と臭化物溶液、もしくは、硝酸銀溶液と臭化物溶液とヨウ化物溶液の混合液を同時に添加して粒子を更に成長させ頂点近傍に転位を導入させる。

【 0 1 4 2 】

次に、四つ目の態様であるハロゲン変換を介する方法について説明する。

基盤粒子にエピタキシャル成長部位指示剤（以下、サイトダイレクターと呼ぶ）、例えば特開昭 5 8 - 1 0 8 5 2 6 号記載の増感色素や、水溶性ヨウ化物を添加することで基盤粒子の頂点部に塩化銀のエピタキシャルを形成した後ヨウ化物イオンを添加することで塩化銀をヨウ化銀もしくはヨウ化銀含率の高いハロゲン化銀へハロゲン変換する方法である。サイトダイレクターは増感色素、水溶性チオシアン酸イオン、および水溶性ヨウ化物イオンが使用できるが、沃化物イオンが好ましい。ヨウ化物イオンは基盤粒子に対して 0. 0 0 0 5 ~ 1 モル%、好ましくは 0. 0 0 1 ~ 0. 5 モル%が好ましい。最適な量の沃化物イオンを添加した後、銀塩溶液と塩化物塩溶液の同時添加すると塩化銀のエピタキシャルを基盤粒子の頂点部に形成できる。

【 0 1 4 3 】

塩化銀のヨウ化物イオンによるハロゲン変換について説明する。溶解度の大きいハロゲン化銀は溶解度のより小さいハロゲン化銀を形成し得るハロゲンイオンを添加することにより、溶解度のより小さいハロゲン化銀に変換される。この過程はハロゲン変換と呼ばれ、例えば米国特許第 4, 1 4 2, 9 0 0 号に記載されている。基盤の頂点部にエピタキシャル成長した塩化銀をヨウ化物イオンにより

選択的にハロゲン変換することで基盤粒子頂点部にヨウ化銀相を形成させる。詳細は、特開平 4 - 1 4 9 5 4 1 号に記載されている。

【 0 1 4 4 】

基盤粒子の頂点部にエピタキシャル成長した塩化銀をヨウ化物イオンの添加によるヨウ化銀相へのハロゲン変換に引き続き、硝酸銀溶液の単独添加、または、硝酸銀溶液と臭化物溶液、もしくは、硝酸銀溶液と臭化物溶液とヨウ化物溶液の混合液を同時に添加して粒子を更に成長させ頂点近傍に転位を導入させる。

【 0 1 4 5 】

(b 2) 工程の部分には転位線が存在することが好ましい。転位線は平板粒子の頂点部近傍に存在することが好ましい。頂点部近傍とは、粒子の中心と各頂点を結ぶ直線の中心から $x\%$ の位置の点から、各頂点を作る辺に垂線を下した時に、その垂線とその辺とで囲まれた三次元の部分のことである。この x の値は好ましくは 50 以上 100 未満、さらに好ましくは 75 以上 100 未満である。側面部に存在する転位線は 1 粒子当たり平均 10 本以上が好ましい。より好ましくは 1 粒子当たり平均 20 本以上である。転位線が密集して存在する場合、または転位線が互いに交わって観察される場合には、1 粒子当たりの転位線の数には明確には数えることができない場合がある。しかしながら、これらの場合においても、おおよそ 10 本、20 本、30 本という程度には数えることが可能であり、明らかに数本しか存在しない場合とは区別できる。転位線の数 1 粒子当たりの平均数については 100 粒子以上について転位線の数数を数えて、数平均として求める。

【 0 1 4 6 】

本発明の平板粒子は粒子間の転位線量分布が均一であることが望ましい。本発明の乳剤は 1 粒子当たり 10 本以上の転位線を含むハロゲン化銀粒子が全粒子の 100 ないし 50% を占めることが好ましく、より好ましくは 100 ないし 70% を、特に好ましくは 100 ないし 90% を占める。50% を下回ると粒子間の均質性の点で好ましくない。

【 0 1 4 7 】

本発明において転位線を含む粒子の割合及び転位線の本数を求める場合は、少なくとも 100 粒子について転位線を直接観察して求めることが好ましく、より

好ましくは200粒子以上、特に好ましくは300粒子以上について観察して求める。

【0148】

次に、(b3)工程について説明する。

基盤粒子へのハロゲン化銀のエピタキシャル形成に関しては、米国特許第4,435,501号に記載されているように、基盤粒子表面に吸着したヨウ化物イオン、アミノアザインデン、もしくは分光増感色素等のサイトダイレクターによって銀塩エピタキシャルが選択された部位、例えば基盤粒子の側面、もしくは頂点に形成できることが示されている。また、特開平8-69069号には極薄平板粒子基盤の選択された部位に銀塩エピタキシャルを形成させ、このエピタキシャル相を最適な化学増感することで高感化を達成している。

【0149】

本発明においても、これらの方法を用いて本発明の基盤粒子を高感化することは非常に好ましい。サイトダイレクターは、アミノアザインデン、もしくは分光増感色素を用いてもよいし、ヨウ化物イオン、もしくはチオシアン酸イオンを用いることができ、目的に応じて使い分けることもできるし、組み合わせてもよい。

【0150】

増感色素量、ヨウ化物イオン、およびチオシアン酸イオンの添加量を変化させることで、銀塩エピタキシャルの形成部位を、基盤粒子の側面、あるいは頂点に限定させることができる。添加するヨウ化物イオンの量は、基盤粒子の銀量に対して0.0005~1.0モル%、好ましくは、0.001~0.5モル%である。また、チオシアン酸イオンの量は、基盤粒子の銀量に対して、0.01~0.2モル%、好ましくは、0.02~0.1モル%である。これらサイトダイレクター添加後に、銀塩溶液とハロゲン塩溶液を添加して銀塩エピタキシャルを形成する。この際の、温度は、40~70℃が好ましく、45~60℃が更に好ましい。また、この際のpAgは7.5以下が好ましく、6.5以下が更に好ましい。サイトダイレクターを用いることで、基盤粒子の頂点部、もしくは側面部に銀塩のエピタキシャルが形成される。こうして得た乳剤を、特開平8-6906

9号のようにエピタキシャル相に選択的に化学増感を施して高感化させてもよいが、銀塩エピタキシャル形成に引き続き、銀塩溶液とハロゲン塩溶液を同時添加して更に成長させてもよい。この際添加するハロゲン塩水溶液は、臭化物塩溶液、もしくは、臭化物塩溶液とヨウ化物塩溶液との混合液が好ましい。またこの際の温度は、40～80℃が好ましく、45～70℃が更に好ましい。また、この際のpAgは5.5以上9.5以下が好ましく、6.0以上9.0以下が好ましい。

【0151】

(b3) 工程において形成されるエピタキシャルは、基本的に(a)工程で形成した基盤粒子の外部に基盤粒子とは異なるハロゲン組成が形成されていることを特徴とする。エピタキシャルの組成は、AgCl、AgBrCl、AgBrClI、AgBrI、AgI、AgSCN等が好ましい。また、エピタキシャル層に特開平8-69069号に記載されているような「ドーパント(金属錯体)」を導入することはさらに好ましい。エピタキシャル成長の位置は、基盤粒子の頂点部、側面部、主平面部の少なくとも一部分でもよく、複数の個所にまたがってもよい。頂点部のみ、もしくは、側面部のみ、もしくは、頂点部と側面部の形態を取ることが好ましい。

【0152】

(b3) 工程の部分には転位線が存在しなくてもよいが、転位線が存在することはさらに好ましい。転位線は基盤粒子とエピタキシャル成長部との接合部、もしくはエピタキシャル部に存在することが好ましい。接合部、もしくはエピタキシャル部に存在する転位線は1粒子当たり平均10本以上が好ましい。より好ましくは1粒子当たり平均20本以上である。転位線が密集して存在する場合、または転位線が互いに交わって観察される場合には、1粒子当たりの転位線の数には数えることができない場合がある。しかしながら、これらの場合においても、おおよそ10本、20本、30本という程度には数えることが可能であり、明らかに数本しか存在しない場合とは区別できる。転位線の数1粒子当たりの平均数については100粒子以上について転位線の数を集めて、数平均として求める。

【0153】

エピタキシャル部の形成時に 6 シアノ金属錯体がドーブされているのが好ましい。6 シアノ金属錯体のうち、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム又はクロムを含有するものが好ましい。金属錯体の添加量は、ハロゲン化銀 1 モル当たり 10^{-9} 乃至 10^{-2} モルの範囲であることが好ましく、ハロゲン化銀 1 モル当たり 10^{-8} 乃至 10^{-4} モルの範囲であることがさらに好ましい。金属錯体は、水または有機溶媒に溶かして添加することができる。有機溶媒は水と混和性を有することが好ましい。有機溶媒の例には、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、及びアミド類が含まれる。

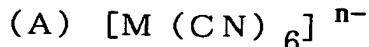
【0154】

金属錯体としては、下記式 (A) で表される 6 シアノ金属錯体が特に好ましい。

【0155】

6 シアノ金属錯体は、高感度の感光材料が得られ、しかも生感光材料を長期間保存したときでも被りの発生を抑制するという効果を有する。

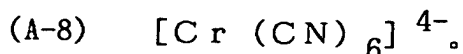
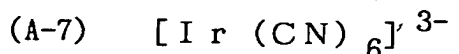
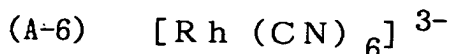
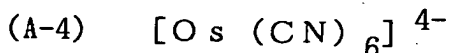
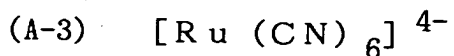
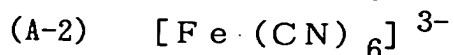
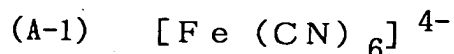
【0156】



(式中、M は鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウムまたはクロムであり、n は 3 または 4 である。)

【0157】

6 シアノ金属錯体の具体例を以下に示す。



【0158】

6 シアノ錯体の対カチオンは、水と混和しやすく、ハロゲン化銀乳剤の沈殿操

作に適合しているイオンを用いることが好ましい。対イオンの例には、アルカリ金属イオン（例、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオン、リチウムイオン）、アンモニウムイオンおよびアルキルアンモニウムイオンが含まれる。

【 0 1 5 9 】

本発明の平板粒子は粒子間の転位線量分布が均一であることが望ましい。本発明の乳剤は 1 粒子当たり 1 0 本以上の転位線を含むハロゲン化銀粒子が全粒子の 1 0 0 ないし 5 0 % を占めることが好ましく、より好ましくは 1 0 0 ないし 7 0 % を、特に好ましくは 1 0 0 ないし 9 0 % を占める。5 0 % を下回ると粒子間の均質性の点で好ましくない。

【 0 1 6 0 】

本発明において転位線を含む粒子の割合及び転位線の本数を求める場合は、少なくとも 1 0 0 粒子について転位線を直接観察して求めることが好ましく、より好ましくは 2 0 0 粒子以上、特に好ましくは 3 0 0 粒子以上について観察して求める。

【 0 1 6 1 】

本発明の乳剤の調製時に用いられる保護コロイドとして、及びその他の親水性コロイド層のバインダーとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。

【 0 1 6 2 】

例えば、ゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼインのような蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類のようなセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体のような糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾールのような単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。

【 0 1 6 3 】

ゼラチンとしては本発明のゼラチン、石灰処理ゼラチンのほか、酸処理ゼラチンやBull. Soc. Sci. Photo. Japan. No. 16. P30 (1966)に記載されたような酵素処理ゼラチンを用いてもよく、また、ゼラチンの加水分解物や酵素分解物も用いることができる。

【0164】

好ましくは、アミノ基が95%以上修飾されたコハク化ゼラチン、およびトリメリット化ゼラチン、または酸化処理ゼラチンである、また低分子量ゼラチン、および低分子量酸化処理ゼラチンを用いることも好ましい。

【0165】

さらに、分子量分布が28万以上の成分を全ゼラチンに対して、30質量%以上、好ましくは35質量%以上含んでいるゼラチンを用いてもよい。石灰処理ゼラチンは、その分子量に基づいてサブ α （低分子量）、 α （分子量約10万）、 β （分子量約20万）、 γ （分子量約30万）および大高分子部分（ボイド：分子量30万より大）からなる。それぞれの成分の比率、すなわち分子量分布は、国際的に定められたPAGI法により測定される。更に詳しい説明および製法は、特開平11-237704号に詳細に記載されている。

【0166】

本発明の乳剤は脱塩のために水洗し、新しく用意した保護コロイド分散にすることが好ましい。この際の保護コロイドは上述した親水性コロイドおよびゼラチンを用いることができる。この際、分子量分布が28万以上の成分を30%以上、好ましくは35%以上含んでいるゼラチンを用いることは好ましい。水洗の温度は目的に応じて選べるが、5℃～50℃の範囲で選ぶことが好ましい。水洗時のpHも目的に応じて選べるが2～10の間で選ぶことが好ましい。さらに好ましくは3～8の範囲である。水洗時のpAgも目的に応じて選べるが5～10の間で選ぶことが好ましい。水洗の方法としてヌードル水洗法、半透膜を用いた透析法、遠心分離法、凝析沈降法、イオン交換法のなかから選んで用いることができる。凝析沈降法の場合には硫酸塩を用いる方法、有機溶剤を用いる方法、水溶性ポリマーを用いる方法、ゼラチン誘導体を用いる方法などから選ぶことができる。

【0167】

本発明の第3の乳剤について以下に詳細に説明する。

【0168】

本発明の第3の乳剤は全投影面積の50%以上が沃臭化銀または沃塩臭化銀平板粒子で占められており、好ましくは前記平板粒子は(111)面を主表面とする。ここで平板状ハロゲン化銀粒子は、1枚の双晶面か2枚以上の平行な双晶面を有するハロゲン化銀粒子の総称である。双晶面とは、(111)面の両側ですべての格子点のイオンが鏡像関係にある場合にこの(111)面のことをいう。この平板状粒子は粒子を上から見た時に三角形状、四角形状、六角形状もしくはこれらが丸みを帯びた円形状をしており、三角形状のものは三角形の、六角形状のものは六角形の、円形状のものは円形状の互いに平行な外表面を有している。

【0169】

本発明の乳剤は全投影面積の50%以上が厚み0.1 μm 以下の平板粒子で占められており、好ましくは前記平板粒子は円相当径1.0 μm 以上である。

【0170】

本発明における円相当径とは、粒子の平行な外表面の投影面積と等しい面積を持つ円の直径であり、上記投影面積径と同義である。粒子の投影面積は電子顕微鏡写真上での面積を測定し、撮影倍率を補正することにより得られる。

【0171】

粒子の厚みは、参照用のラテックスとともに粒子の斜め方向から金属を蒸着し、そのシャドーの長さを電子顕微鏡写真上で測定し、ラテックスのシャドーの長さを参照にして計算することにより容易に求められる。

【0172】

本発明において平板粒子のアスペクト比とは、円相当径を粒子厚みで割った値である。また平均アスペクト比とは全粒子のアスペクト比の平均値である。

【0173】

本発明の平板粒子の円相当径は、好ましくは1.0 μm 以上であるが、より好ましくは1.5 μm 以上、更に好ましくは2.0 μm 以上であり、10 μm 以下である。

【 0 1 7 4 】

平板粒子の厚みは、 $0.1 \mu\text{m}$ 以下であるが $0.08 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく $0.06 \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましく、 $0.01 \mu\text{m}$ 以上である。

【 0 1 7 5 】

本発明の乳剤の全粒子において円相当径の変動係数は、好ましくは40%以下であり、より好ましくは25%以下、更に好ましくは15%以下である。

【 0 1 7 6 】

本発明の平板粒子は沃臭化銀または沃塩臭化銀である。

その他の銀塩、例えばロダン銀、硫化銀、セレン化銀、炭酸銀、リン酸銀、有機酸銀が別粒子として、あるいはハロゲン化銀粒子の一部として含まれていてもよい。

【 0 1 7 7 】

本発明の乳剤粒子の好ましい沃化銀含有率の範囲は $0.1 \sim 20$ モル%であり、より好ましくは $0.3 \sim 15$ モル%、特に好ましくは $1 \sim 10$ モル%であるが、目的に応じて選んでよい。 20 モル%を超えると一般に現像速度が遅れるため好ましくない。

【 0 1 7 8 】

本発明の平板粒子の好ましい塩化銀含有率の範囲は $0 \sim 20$ モル%であり、より好ましくは $0 \sim 15$ モル%、特に好ましくは $0 \sim 7$ モル%であるが、目的に応じて選んでよい。

【 0 1 7 9 】

本発明の平板粒子のアスペクト比は任意に選んでよいが、 10 以上 300 以下が好ましく、より好ましくは 10 以上 100 以下、最も好ましくは 15 以上 100 以下である。

【 0 1 8 0 】

本発明の平板粒子は粒子内部に沃臭化銀相を持つことが好ましい。粒子内部とは、平板粒子の中心から粒子の辺に垂線をおろした直線の長さを L としたときに、粒子の中心から半径 $0.9L$ にある任意の範囲をいう。粒子のフリンジ部に転

位線が観察される場合は、転位線が導入されていない範囲のことを示す。

【 0 1 8 1 】

この沃臭化銀相のヨード含量は 1 モル%以上 4 0 モル%以下が好ましく、さらに好ましくは 1 モル%以上 2 0 モル%以下、最も好ましくは 1 モル%以上 1 0 モル%以下である。

【 0 1 8 2 】

本発明のような厚みの薄い平板粒子は表面積が大きいいため、上記のような双晶転位は大きな非効率となっていた。

【 0 1 8 3 】

粒子成長を通常の D J 法で行なうのではなく微粒子添加成長法によって行うことにより年輪構造がない平板粒子を得ることができる。微粒子添加成長法は例えば特開平 1 0 - 4 3 5 7 0 号を参考にして行なうことができる。

【 0 1 8 4 】

本発明の乳剤の表面ヨード含量は 5 モル%以下 0 モル%以上であると好ましい。表面ヨード含量の測定は E S C A (X P S という名称もある) 法 (X 線を照射し粒子表面から出て来る光電子を分光する方法) により確認することができる。本発明の表面ヨード含量はより好ましくは 4 モル%以下、さらに好ましくは 3 モル%以下である。

【 0 1 8 5 】

転位線は例えば特開平 3 - 1 7 5 4 4 0 号の実施例の記載を参考に導入することができ、フリンジ部に導入されていてもよいし、粒子の頂点付近にのみ導入されていてもよい。また特開平 6 - 2 5 8 7 4 5 号記載のヨード放出剤を使用して転位線を導入することも好ましい。

【 0 1 8 6 】

本発明の乳剤およびこれと併用する本発明以外の写真乳剤について説明する。

【 0 1 8 7 】

ハロゲン化銀粒子が平行な主平面が (1 0 0) 面塩化銀含有率が 1 0 モル%未満の沃臭化銀または塩沃臭化銀よりなる平板状ハロゲン化銀粒子が好ましく用いられる。この第 4 の乳剤について以下に説明する。

【0188】

第4の乳剤は(100)・平板状粒子が全投影面積の50~100%、好ましくは70~100%、より好ましくは90~100%が主平面が(100)面である平均アスペクト比が2以上の平板状粒子からなる。粒子厚みは $0.01 \sim 0.10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.02 \sim 0.08 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.03 \sim 0.07 \mu\text{m}$ であり、アスペクト比は2~100、好ましくは3~50、より好ましくは5~30である。粒子厚みの変動係数(「分布の標準偏差/平均粒子厚み」の100分率、以下COV.と記す)は30%以下、好ましくは25%以下、より好ましくは20%以下である。このCOV.が小さいほど、粒子厚みの単分散度が高いことを示している。

【0189】

平板状粒子の投影面積径ならびに厚みは、レプリカ法による透過電子顕微鏡(TEM)写真を撮影して個々の粒子の投影面積径と厚みを求める。この場合、厚みはレプリカの影(シャドウ)の長さから算出する。本発明におけるCOV.の測定は、少なくとも600個以上の粒子について測定した結果である。

【0190】

本発明の(100)平板状粒子の組成は塩化銀含有率10モル%未満の塩沃臭化銀あるいは沃臭化銀である。また、その他の銀塩、例えばロダン銀、硫化銀、セレン化銀、テルル化銀、炭酸銀、リン酸銀、有機酸銀等が別粒子として、あるいはハロゲン化銀粒子の一部として含まれていてもよい。

【0191】

AgX結晶中のハロゲン組成を調べる方法としては、X線回折法が知られている。X線回折法については基礎分析化学講座24「X線回折」等に詳しく記載されている。標準的には、CuのK β 線を線源としてAgX(420)面の回折角度を粉末法により求める。

【0192】

回折核 2θ が求まるとブラッグの式から格子定数 a が以下のように求まる。

$$2d \sin \theta = \lambda$$

$$d = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$

ここで、 2θ は(hkl)面の回折角、 λ はX線の波長、 d は(hkl)面の

面間隔である。ハロゲン化銀固溶体のハロゲン組成と格子定数 a の関係は既に知られているので（例えば、T.H.James編 「The Theory of Photographic Process . 4thEd. 」 Macmillian New Yorkに記載されている）、格子定数が分かるとハロゲン組成が決定できる。

【 0 1 9 3 】

本発明の（1 0 0）平板状粒子のハロゲン組成構造は、どのようなものでもよい。例えばコアとシェルのハロゲン組成の異なる（コア／シェル）2構造を有する粒子やコアと2つ以上のシェルを有する多重構造の粒子が例として挙げられる。コアの組成としては臭化銀が好ましいがこれに限られるものではない。また、シェルの組成はコアよりも沃化銀含有率が高い方が好ましい。

【 0 1 9 4 】

本発明の（1 0 0）平板状粒子は、平均沃化銀含有率2. 3モル%以上、かつ表面の平均沃化銀含有率は8モル%以上であることが好ましい。また、沃化銀含有率の粒子間の変動係数は20%未満であることがより好ましい。表面沃化銀含有率は先述したXPSを用いて測定することができる。

【 0 1 9 5 】

本発明の（1 0 0）平板状粒子を形状で分類すると、次の6つを挙げることができる。（1）主平面の形状が直角平行四辺形である粒子。（2）該直角平行四辺形の4つの角の内、1個以上、好ましくは1～4個が非等価的に欠落した粒子。即ち〔（最大欠落部の面積）／最少欠落部の面積＝ K_1 が2～8の粒子〕、（3）該4つの角が等価的に欠落した粒子（該 K_1 が2より小の粒子）、（4）該欠落部の側面の面積の5～100%、好ましくは20～100%が{1 1 1}面である粒子。（5）主平面を構成する4つの辺の内の少なくとも相対する2つの辺が外側に凸の曲線である粒子、（6）該直角平行四辺形の4つの角のうちの1つ以上、好ましくは1～4個が直角平行四辺形状に欠落した粒子。これらは電子顕微鏡を用いた観察により確認できる。

【 0 1 9 6 】

本発明の（1 0 0）平板状粒子の表面の晶癖に占める（1 0 0）面比率は、80%以上、好ましくは90%以上であるが、それについては粒子の電子顕微鏡写真を用

いて統計的に見積もることができる。乳剤中の Ag X 粒子における (100) 平板比率が 100% にほぼ近い場合には、以下の方法にて上記見積もりを確認することもできる。その方法とは、日本化学会紙 1984、No.6、942p に記載してある方法であり、一定量の該 (100) 平板状粒子にベンゾチアシアニン色素を量を変えて 40℃ で 17 時間吸着させ、625nm で光吸収より単位乳剤あたりの全粒子の表面積の総和 (S) 及び (100) 面の面積の総和 (S1) を求め、これらの値をもとに、式： $S1/S \times 100 (\%)$ によって (100) 面比率を算出する方法である。

【0197】

本発明の (100) 平板状粒子の平均球相当直径は好ましくは 0.35 μm 未満である。粒子サイズの見積もりはレプリカ法によって、投影面積と厚みの測定により求めることができる。

【0198】

本発明の (100) 平板状粒子は粒子形成中に多価金属イオンのドーブにより電子捕獲ゾーンが導入されていることが好ましい。「電子捕獲ゾーン」とは、多価金属イオン含有濃度が 1×10^{-5} モル/モル局所銀から 1×10^{-3} モル/モル局所銀で、粒子体積の 5% 以上 30% 以下を占める部分のことを言う。また、「モル局所銀」とは、多価金属イオン導入時に形成される銀量 (モル) のこという。多価金属イオン含有濃度が 5×10^{-5} モル/モル局所銀から 5×10^{-4} モル/モル局所銀であるとより好ましい。

【0199】

多価金属イオン含有濃度は均一であることが必要である。均一であるとは該金属イオンの粒子内への導入を単位銀量当たり一定量で行い、かつ粒子形成に用いる硝酸銀と同時期に多価金属イオンを粒子形成用反応容器に導入することをいう。このときハロゲン溶液も同時に添加されてよい。本発明の多価金属イオンを含む化合物を水溶液として添加してもよいし、多価金属イオンとなる化合物をドーブまたは吸着させた微粒子を調製し添加してもよい。多価金属には、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム又はクロムが含まれる。

電子捕獲ゾーンは粒子内のどの部分にあってもよい。また電子捕獲ゾーンが粒子内に 2 カ所以上あってもよい。

【0200】

本発明に関する第5の乳剤のハロゲン化銀粒子が平行な主平面が(111)面あるいは(100)面であり、アスペクト比が2以上であって、80モル%以上の塩化銀を含有する平板状粒子について以下説明する。

【0201】

高塩化銀で(111)粒子を製造するためには特別の工夫が必要である。We yの米国特許第4,399,215号でアンモニアを用いて高塩化銀平板粒子を製造する方法を用いてもよい。Maskaskyの米国特許第5,061,617号明細書でチオシアン酸塩を用いて高塩化銀平板粒子を製造する方法を用いてもよい。以下に示した高塩化銀粒子において(111)面を外表面とする粒子を形成するために粒子形成時に添加剤(晶相制御剤)を添加する方法を用いてもよい。以下に示す。

【0202】

特許番号	晶相制御剤	発明者
米国特許第4,400,463号	アザインデン類+ チオエーテルペプチダー	マスカスキー
米国特許第4,783,398号	2-4-ジチアゾリジノン	御舩等
米国特許第4,713,323号	アミノピラゾロピリミジン	マスカスキー
米国特許第4,983,508号	ビスピリジニウム塩	石黒等
米国特許第5,185,239号	トリアミノピリミジン	マスカスキー
米国特許第5,178,997号	7-アザインドール系化合物	マスカスキー
米国特許第5,178,998号	キサントシン	マスカスキー
特開昭64-70741号	色素	西川等
特開平3-212639号	アミノチオエーテル	石黒
特開平4-283742号	チオ尿素誘導体	石黒
特開平4-335632号	トリアゾリウム塩	石黒
特開平2-32号	ビスピリジニウム塩	石黒等
特開平8-227117号	モノピリジニウム塩	大関等。

【0203】

(1 1 1) 平板粒子形成に関しては、前記表中に記載されているように種々の晶相制御剤を用いる方法が知られているが、特開平 2 - 3 2 号に記載された化合物（化合物例 1 ~ 4 2）が好ましく、特開平 8 - 2 2 7 1 1 7 号に記載されている晶相制御剤 1 ~ 2 9 が特に好ましい。しかしながら、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 2 0 4 】

(1 1 1) 平板粒子はふたつの平行な双晶面を形成することにより得られる。

【 0 2 0 5 】

双晶面の形成は温度、分散媒（ゼラチン）、ハロゲン濃度等により左右されるのでこれらの適当な条件を設定しなければならない。晶相制御剤を核形成時に存在させる場合にはゼラチン濃度は 0. 1 % ~ 1 0 % が好ましい。塩化物濃度は 0. 0 1 モル / L 以上、好ましくは 0. 0 3 モル / L 以上である。

【 0 2 0 6 】

また、粒子を単分散化するためには、核形成に際して晶相制御剤を用いないのが好ましいことが特開平 8 - 1 8 4 9 3 1 号に開示されている。晶相制御剤を核形成時に用いない場合にはゼラチン濃度は 0. 0 3 % ~ 1 0 %、好ましくは 0. 0 5 % ~ 1. 0 % である。塩化物濃度は 0. 0 0 1 モル / L ~ 1 モル / L、好ましくは 0. 0 0 3 モル / L ~ 0. 1 モル / L である。核形成温度は 2 °C ~ 9 0 °C まで任意の温度を選べるが 5 °C ~ 8 0 °C が好ましく、特に 5 °C ~ 4 0 °C が好ましい。

【 0 2 0 7 】

最初の核形成段階で平板粒子の核が形成されるが、核形成直後には反応容器内には平板粒子以外の核も多数含まれる。そのため、核形成後、熟成を行い、平板粒子のみを残存させ他を消滅させる技術が必要となる。通常のアオストワルド熟成を行うと、平板粒子核も溶解消滅するため、平板粒子核が減少し、結果として得られる平板粒子のサイズが増大してしまう。これを防止するために、晶相制御剤を添加する。特にフタル化ゼラチンを併用することで、晶相制御剤の効果を高め、平板粒子の溶解を防止できる。熟成中の p A g は特に重要であり、銀塩化銀電極に対して 6 0 ~ 1 3 0 m V が好ましい。

【0208】

次に、形成した核を物理熟成及び銀塩とハロゲン化物の添加により、晶相制御剤存在下に成長させる。この際には、塩化物濃度は5モル/L以下、好ましくは0.05～1モル/Lである。粒子成長時の温度は10℃～90℃の範囲で選択できるが、30℃～80℃の範囲が好ましい。

【0209】

晶相制御剤の全使用量は完成乳剤中のハロゲン化銀1モルあたり、 6×10^{-5} モル以上、特に 3×10^{-4} モル～ 6×10^{-2} モルが好ましい。晶相制御剤の添加時期としては、ハロゲン化銀粒子の核形成時から物理熟成、粒子成長途中のどの時期でもよい。添加後より(111)面が形成を開始する。晶相制御剤は予め反応容器内に添加してもよいが、小サイズ平板粒子形成する場合には、粒子成長とともに反応容器内に添加し、その濃度を増大させるのが好ましい。

【0210】

核形成時に使用した分散媒量が成長にとって不足の場合には添加により補う必要がある。成長には10g/L～100g/Lのゼラチンが存在するのが好ましい。補うゼラチンとしてはフタル化ゼラチンあるいはトリメリットゼラチンが好ましい。

粒子形成時のpHは任意であるが中性から酸性領域が好ましい。

【0211】

次に(100)平板粒子について説明する。(100)平板粒子は(100)面を主平面とした平板状粒子である。該主平面の形状は、直角平行四辺形状または、該直角平行四辺形のある一つの角が欠落した3～5角形状(欠落した形状とは、その角を頂点とし、その角をなす辺によって形成される直角三角形部分)、または該欠落部分が2つ以上4つ以下存在する4～8角形状等がある。

【0212】

欠落した部分を補った直角平行四辺形状を、補充四辺形とすると、該直角平行四辺形および該補充四辺形の隣接辺比率(長辺の長さ/短辺の長さ)は1～6、好ましくは1～4、より好ましくは1～2である。

【0213】

(100) 主平面を有する平板状ハロゲン化銀乳剤粒子の形成法としては、ゼラチン水溶液のような分散媒中に銀塩水溶液とハロゲン化物塩水溶液を攪拌しながら添加、混合することにより行うが、この時、例えば、特開平6-301129号、同6-347929号、同9-34045号、同9-96881号では、ヨウ化銀またはヨウ化物イオンを、あるいは、臭化銀または臭化物イオンを存在させ、塩化銀との結晶格子の大きさの違いから核に歪みを生じさせ、螺旋転位の様な異方成長性を付与する結晶欠陥を導入する方法が開示されている。該螺旋転位が導入されると、低過飽和条件ではその面での2次元核の形成が律速ではなくなるため、この面での結晶化が進み、螺旋転位を導入することによって平板状の粒子が形成される。ここで低過飽和条件とは臨界添加時の好ましくは35%以下、より好ましくは2~20%を示す。該結晶欠陥が螺旋転位であると確定されたわけでは無いが、転位の導入された方向、あるいは粒子に異方成長性が付与される事から螺旋転位である可能性が高いと考えられている。平板粒子をより薄くする為には、導入された該転位保持が好ましい事が特開平8-122954号、同9-189977号に開示されている。

【0214】

また、特開平6-347928号ではイミダゾール類、3,5-ジアミノトリアゾール類を用いたり、特開平8-339044号ではポリビニルアルコール類を用いるなどして、(100)面形成促進剤を添加して(100)平板粒子を形成する方法が開示されている。しかしながら、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0215】

高塩化銀粒子とは塩化銀含有量が80モル%以上の粒子をいうが、95モル%以上が塩化銀であることが好ましい。本発明の粒子はコア部とコア部を取り巻くシェル部よりなる、いわゆるコア/シェル構造をしていることが好ましい。コア部は90モル%以上が塩化銀であることが好ましい。コア部はさらに、ハロゲン組成の異なる二つ以上の部分からなってもよい。シェル部は全粒子体積の50%以下であることが好ましく、20%以下であることが特に好ましい。シェル部はヨウ塩化銀もしくは沃臭塩化銀であることが好ましい。シェル部は0.5モ

ル%から13モル%のヨードを含有することが好ましく、1モル%から13モル%で含有することが特に好ましい。ヨウ化銀の全粒子中の含有量は5モル%以下が好ましく、1モル%以下が特に好ましい。

【0216】

臭化銀含有率もコア部よりもシェル部が高いことが好ましい。臭化銀含有率は20モル%以下が好ましく、5モル%以下が特に好ましい。

ハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ（体積換算球相当直径）に特に制限はないが、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ ～ $0.8\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.1\mu\text{m}$ ～ $0.6\mu\text{m}$ である。

【0217】

ハロゲン化銀粒子の投影面積径は好ましくは $0.2\sim 1.0\mu\text{m}$ である。ここでハロゲン化銀粒子の投影面積径とは、電子顕微鏡写真における粒子の投影面積に等しい面積の円の直径を云う。また、厚みは $0.2\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $0.06\mu\text{m}$ 以下である。本発明において全ハロゲン化銀粒子の投影面積の50%以上が、アスペクト比（その直径／厚みの比）2以上であり、好ましくは5以上20以下である。

一般に平板粒子は、2つの平行な面を有する平板状であり、したがって本発明における「厚み」とは平板粒子を構成する2つの平行な面の距離で表される。

【0218】

本発明のハロゲン化銀粒子の粒子サイズの分布は、多分散でも単分散でもよいが、単分散であることがより好ましい。特に全投影面積の50%以上を占める平板粒子の投影面積径の変動係数が20%以下が好ましい。理想的には0%である。

【0219】

晶相制御剤が粒子形成後も粒子表面に存在すると、増感色素の吸着や現像に影響を与える。そのため、晶相制御剤は粒子形成後に除去することが好ましい。ただし、晶相制御剤を除去した場合、高塩化銀（111）平板粒子は、通常の条件では（111）面を維持するのが困難である。したがって、増感色素等写真的に有用な化合物で置換して粒子形態を保持することが好ましい。この方法について

は、特開平9-80656号、特開平9-106026号、米国特許第5,221,602号明細書、同第5,286,452号、同第5,298,387号、同第5,298,388号、同第5,176,992号等に記載されている。

【0220】

上記方法により晶相制御剤は粒子から脱着するが、脱着した晶相制御剤を水洗により乳剤外へ除去するのが好ましい。水洗温度としては、保護コロイドとして通常用いられるゼラチンが凝固しない温度で行うことができる。水洗方法としては、フロキュレーション法や限外ろ過法等の種々の公知技術を用いることができる。水洗温度は40℃以上が好ましい。

また、晶相制御剤は低pHで粒子より脱着が促進される。従って、水洗工程のpHは粒子が過度に凝集しない限りの低いpHが好ましい。

【0221】

ハロゲン化銀粒子には周期律表VIII属金属、即ちオスミウム、イリジウム、ロジウム、白金、ルテニウム、パラジウム、コバルト、ニッケル、鉄から選ばれた金属のイオンまたはその錯イオンを単独または組み合わせて用いることができる。更にこれらの金属は、複数種用いてもよい。

【0222】

上記金属イオン提供化合物は、ハロゲン化銀粒子形成時に分散媒になるゼラチン水溶液中、ハロゲン化物水溶液中、銀塩水溶液中、またはその他の水溶液中に添加するか、あるいは予め、金属イオンを含有せしめたハロゲン化銀微粒子の形でハロゲン化銀乳剤に添加し、この乳剤を溶解させる等の手段によって本発明のハロゲン化銀粒子に含有せしめることができる。また、金属イオンを該粒子中に含有せしめるには、粒子形成前、粒子形成、粒子形成直後のいずれかで行うことができるが、この添加時期は、金属イオンを粒子のどの位置にどれだけの量含有させるかによって変えることができる。

【0223】

ハロゲン化銀粒子には、用いる金属イオンの提供化合物のうち50モル%以上、好ましくは80モル%以上が、より好ましくは100モル%がハロゲン化銀粒子表面から粒子体積の50%以下に相当するまでの表面層に局在しているのが好

ましい。この表面層の体積は好ましくは30%以下である。金属イオンを表面層に局在させることは、内部感度の上昇を抑制し、高感度を得るのに有利である。こうしたハロゲン化銀粒子の表面層に集中させて金属イオン提供化合物を含有せしめるには、例えば表面層を除いた部分のハロゲン化銀粒子（コア）を形成した後、表面層を形成するための水溶性銀塩溶液とハロゲン化物水溶液の添加にあわせて金属イオン提供化合物を供給することで行うことができる。

【0224】

ハロゲン化銀乳剤は、第VIII族金属以外に、その乳剤粒子形成もしくは物理熟成の過程において種々の多価金属イオン不純物を導入することができる。これらの化合物の添加量は目的に応じて広範囲にわたるが、ハロゲン化銀1モルに対して、 $10^{-9} \sim 10^{-2}$ モルが好ましい。

【0225】

ハロゲン化銀乳剤をその乳剤が用いられる層によってさらにハロゲン化銀乳剤に特徴を出してもよい。特に青感性層に用いる場合においては、ハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子は、ヨウ化銀含有量が3モル%以上が好ましく、5モル%以上が更に好ましい。また、高感度層に用いる場合には投影面積径は1 μm 以上が好ましく、2 μm 以上が更に好ましい。

【0226】

本発明の前記（1）ないし（5）の乳剤粒子以外の平板粒子のアスペクト比は任意に選んでよいが、10以上300以下が好ましく、より好ましくは10以上100以下、最も好ましくは15以上100以下である。

【0227】

また、感材の圧力耐性付与を持たせるためにハロゲン化銀乳剤に以下のような特徴を持たせてもよい。ハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子は、主平面の中心から面積で50%以内、好ましくは80%以内の部分に、透過電子顕微鏡で観察した際に転位線が存在しない粒子が全粒子の投影面積の80%以上を占めることが好ましく、90%以上を占めることが更に好ましい。主平面の中心とは、主平面の面積における重心位置のことである。

【0228】

以下に、本発明の乳剤全般に関わる内容について説明する。

【0229】

本発明に使用できる乳剤は、グラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊 (P. Glafkides, *Chimie et Physique Photographique*, Paul Montel, 1967)、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊 (G. F. Duffin, *Photographic EMulsion Chemistry* (Focal Press, 1966))、ゼリクマン等著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊 (V. L. Zelikman et al., *Making and Coating Photographic EMulsion*, Focal Press, 1964) などに記載された方法を用いて調製することができる。すなわち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、また可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては片側混合法、同時混合法、それらの組合わせなどのいずれを用いてもよい。粒子を銀イオン過剰の下において形成させる方法（いわゆる逆混合法）を用いることもできる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成する液相中の pAg を一定に保つ方法、すなわちいわゆるコントロールド・ダブルジェット法を用いることもできる。この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀乳剤が得られる。

【0230】

乳剤調製用の反応容器にあらかじめ沈澱形成したハロゲン化銀粒子を添加する方法、米国特許第4,334,012号、同第4,301,241号、同第4,150,994号に記載の方法は、場合により好ましい。これらは種結晶として用いることもできるし、成長用のハロゲン化銀として供給する場合も有効である。後者の場合粒子サイズの小さい乳剤を添加するのが好ましく、添加方法として一度に全量添加、複数回に分割して添加あるいは連続的に添加するなどのなかから選んで用いることができる。また表面を改質させるために種々のハロゲン組成の粒子を添加することも場合により有効である。

【0231】

ハロゲン化銀粒子のハロゲン組成の大部分あるいはごく一部分をハロゲン変換

法によって変換させる方法は米国特許第 3, 4 7 7, 8 5 2 号、同第 4, 1 4 2, 9 0 0 号、欧州特許 2 7 3, 4 2 9 号、同第 2 7 3, 4 3 0 号、西独公開特許第 3, 8 1 9, 2 4 1 号などに開示されており、有効な粒子形成法である。より難溶性の銀塩に変換するのに可溶性ハロゲンの溶液あるいはハロゲン化銀粒子を添加することができる。一度に変換する、複数回に分割して変換する、あるいは連続的に変換するなどの方法から選ぶことができる。

【 0 2 3 2 】

粒子成長の方法として、一定濃度、一定流速で可溶性銀塩とハロゲン塩を添加する方法以外に、英国特許第 1, 4 6 9, 4 8 0 号、米国特許第 3, 6 5 0, 7 5 7 号、同第 4, 2 4 2, 4 4 5 号に記載されているように濃度を変化させる、あるいは流速を変化させる粒子形成法は好ましい方法である。濃度を増加させる、あるいは流速を増加させることにより、供給するハロゲン化銀量を添加時間の一次関数、二次関数、あるいはより複雑な関数で変化させることができる。また必要により供給ハロゲン化銀量を減量することも場合により好ましい。さらに溶液組成の異なる複数個の可溶性銀塩を添加する、あるいは溶液組成の異なる複数個の可溶性ハロゲン塩を添加する場合に、一方を増加させ、もう一方を減少させるような添加方式も有効な方法である。

【 0 2 3 3 】

可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩の溶液を反応させる時の混合器は米国特許第 2, 9 9 6, 2 8 7 号、同第 3, 3 4 2, 6 0 5 号、同第 3, 4 1 5, 6 5 0 号、同第 3, 7 8 5, 7 7 7 号、西独公開特許 2, 5 5 6, 8 8 5 号、同第 2, 5 5 5, 3 6 4 号に記載されている方法のなかから選んで用いることができる。

【 0 2 3 4 】

熟成を促進する目的に対してハロゲン化銀溶剤が有用である。例えば熟成を促進するのに過剰量のハロゲンイオンを反応器中に存在せしめることが知られている。また他の熟成剤を用いることもできる。これらの熟成剤は銀およびハロゲン化物塩を添加する前に反応器中の分散媒中に全量を配合しておくことができるし、ハロゲン化物塩、銀塩または解膠剤を加えると共に反応器中に導入することもできる。別の変形態様として、熟成剤をハロゲン化物塩および銀塩添加段階で独

立して導入することもできる。

【 0 2 3 5 】

熟成剤としては、例えば、アンモニア、チオシアン酸塩（例えば、ロダンカリ、ロダンアンモニウム）、有機チオエーテル化合物（例えば、米国特許第 3, 574, 628 号、同第 3, 021, 215 号、同第 3, 057, 724 号、同第 3, 038, 805 号、同第 4, 276, 374 号、同第 4, 297, 439 号、同第 3, 704, 130 号、同第 4, 782, 013 号、特開昭 57-104926 号に記載の化合物）、チオン化合物（例えば、特開昭 53-82408 号、同 55-77737 号、米国特許第 4, 221, 863 号に記載されている四置換チオウレアや、特開昭 53-144319 号に記載されている化合物）や、特開昭 57-202531 号に記載されているハロゲン化銀粒子の成長を促進するメルカプト化合物、アミン化合物（例えば、特開昭 54-100717 号）があげられる。

【 0 2 3 6 】

米国特許第 3, 772, 031 号に記載されているようなカルコゲン化合物を乳剤調製中に添加する方法も有用な場合がある。S、Se、Te 以外にもシアン塩、チオシアン塩、セレノシアン酸、炭酸塩、リン酸塩、酢酸塩を存在させてもよい。

【 0 2 3 7 】

本発明のハロゲン化銀粒子は硫黄増感、セレン増感等のカルコゲン増感；金増感、パラジウム増感等の貴金属増感；及び還元増感の少なくとも 1 つをハロゲン化銀乳剤の製造工程の任意の工程で施すことができる。2 種以上の増感法を組み合わせることは好ましい。どの工程で化学増感するかによって種々のタイプの乳剤を調製することができる。粒子の内部に化学増感核をうめ込むタイプ、粒子表面から浅い位置にうめ込むタイプ、あるいは表面に化学増感核を作るタイプがある。本発明の乳剤は目的に応じて化学増感核の場所を選ぶことができるが、一般に好ましいのは表面近傍に少なくとも一種の化学増感核を作った場合である。

【 0 2 3 8 】

本発明で好ましく実施しうる化学増感の一つはカルコゲン増感と貴金属増感の単独又は組合せであり、ジェームス (T. H. James) 著、ザ・フォトグラフィック・プロセス、第4版、マクミラン社刊、1977年、(T. H. James, The Theory of the Photographic Process, 4th ed, Macmillan, 1977) 67-76頁に記載されるように活性ゼラチンを用いて行うことができるし、またリサーチ・ディスクロージャー、120巻、1974年4月、12008; リサーチ・ディスクロージャー、34巻、1975年6月、13452、米国特許第2,642,361号、同第3,297,446号、同第3,772,031号、同第3,857,711、同第3,901,714号、同第4,266,018号、および同第3,904,415号、並びに英国特許第1,315,755号に記載されるように pAg 5~10、 pH 5~8 および温度 30~80℃において硫黄、セレン、テルル、金、白金、パラジウム、イリジウムまたはこれら増感剤の複数の組合せとすることができる。貴金属増感においては、金、白金、パラジウム、イリジウム等の貴金属塩を用いることができ、中でも特に金増感、パラジウム増感および両者の併用が好ましい。金増感の場合には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレナイドのような公知の化合物を用いることができる。パラジウム化合物はパラジウム2価塩または4価の塩を意味する。好ましいパラジウム化合物は、 R_2PdX_6 または R_2PdX_4 で表わされる。ここで R は水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を表わす。X はハロゲン原子を表わし塩素、臭素または沃素原子を表わす。

【0239】

具体的には、 K_2PdCl_4 、 $(NH_4)_2PdCl_6$ 、 Na_2PdCl_4 、 $(NH_4)_2PdCl_4$ 、 Li_2PdCl_4 、 Na_2PdCl_6 または K_2PdBr_4 が好ましい。金化合物およびパラジウム化合物はチオシアン酸塩あるいはセレノシアン酸塩と併用することが好ましい。

【0240】

硫黄増感剤として、ハイポ、チオ尿素系化合物、ロダニン系化合物および米国特許第3,857,711号、同第4,266,018号および同第4,054

、457号に記載されている硫黄含有化合物を用いることができる。いわゆる化学増感助剤の存在下に化学増感することもできる。有用な化学増感助剤には、アザインデン、アザピリダジン、アザピリミジンのごとき、化学増感の過程でカブリを抑制し、且つ感度を増大するものとして知られた化合物が用いられる。化学増感助剤改質剤の例は、米国特許第2,131,038号、同第3,411,914号、同第3,554,757号、特開昭58-126526号および前述ダフィン著「写真乳剤化学」、138～143頁に記載されている。

【0241】

本発明の乳剤は金増感を併用することが好ましい。金増感剤の好ましい量としてハロゲン化銀1モル当り $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-7}$ モルであり、さらに好ましいのは $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-7}$ モルである。パラジウム化合物の好ましい範囲は 1×10^{-3} から 5×10^{-7} である。チオシアン化合物あるいはセレンシアン化合物の好ましい範囲は 5×10^{-2} から 1×10^{-6} である。

【0242】

本発明のハロゲン化銀粒子に対して使用する好ましい硫黄増感剤量はハロゲン化銀1モル当り $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-7}$ モルであり、さらに好ましいのは $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-7}$ モルである。

【0243】

本発明の乳剤に対して好ましい増感法としてセレン増感がある。セレン増感においては、公知の不安定セレン化合物を用い、具体的には、コロイド状金属セレンウム、セレノ尿素類（例えば、N,N-ジメチルセレノ尿素、N,N-ジエチルセレノ尿素）、セレノケトン類、セレノアミド類のようなセレン化合物を用いることができる。セレン増感は硫黄増感あるいは貴金属増感あるいはその両方と組み合わせて用いた方が好ましい場合がある。

【0244】

本発明のハロゲン化銀乳剤を粒子形成中、粒子形成後でかつ化学増感前あるいは化学増感中、あるいは化学増感後に還元増感することは好ましい。

【0245】

ここで、還元増感とは、ハロゲン化銀乳剤に還元増感剤を添加する方法、銀熟

成と呼ばれるpAg 1～7の低pAgの雰囲気で成長あるいは熟成させる方法、高pH熟成と呼ばれるpH 8～11の高pHの雰囲気で成長あるいは熟成させる方法のいずれを選ぶこともできる。また2つ以上の方法を併用することもできる。

【0246】

還元増感剤を添加する方法は還元増感のレベルを微妙に調節できる点で好ましい方法である。

【0247】

還元増感剤としては、例えば、二酸化チオ尿素、アスコルビン酸およびその誘導体、アミンおよびポリアミン類、ヒドラジン誘導体、ジヒドロキシベンゼン類及びその誘導体（例えば4, 5-ジヒドロキシ-1, 3-ベンゼンジスルホン酸ジナトリウムなど）、ヒドロキシアミン類及びその誘導体、シラン化合物、ボラン化合物が公知である。本発明の還元増感にはこれら公知の還元増感剤を選んで用いることができ、また2種以上の化合物を併用することもできる。還元増感剤としては二酸化チオ尿素、アスコルビン酸およびその誘導体、ヒドラジン誘導体、ジヒドロキシベンゼン類及びその誘導体が好ましい化合物である。還元増感剤の添加量は乳剤製造条件に依存するので添加量を選ぶ必要があるが、ハロゲン化銀1モル当り 10^{-7} ～ 10^{-1} モルの範囲がである。

【0248】

還元増感剤は、例えば、水あるいはアルコール類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類のような有機溶媒に溶かし粒子成長中に添加される。あらかじめ反応容器に添加するのもよいが、粒子成長の適当な時期に添加する方法が好ましい。また水溶性銀塩あるいは水溶性アルカリハライドの水溶性にあらかじめ還元増感剤を添加しておき、これらの水溶液を用いてハロゲン化銀粒子を沈澱せしめてもよい。また粒子成長に伴って還元増感剤の溶液を何回かに分けて添加しても連続して長時間添加するのも好ましい方法である。

【0249】

本発明の乳剤の製造工程中に銀に対する酸化剤を用いることが好ましい。銀に対する酸化剤とは、金属銀に作用して銀イオンに変換せしめる作用を有する化合物をいう。特にハロゲン化銀粒子の形成過程および化学増感過程において副生す

るきわめて微小な銀粒子を、銀イオンに変換せしめる化合物が有効である。ここで生成する銀イオンは、例えば、ハロゲン化銀、硫化銀、セレン化銀のような水に難溶の銀塩を形成してもよく、又、硝酸銀のような水に易溶の銀塩を形成してもよい。銀に対する酸化剤は、無機物であっても、有機物であってもよい。無機の酸化剤としては、例えば、オゾン、過酸化水素およびその付加物（例えば、 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{NaCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、ペルオキシ酸塩（例えば、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ 、 $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_8$ ）、ペルオキシ錯体化合物（例えば、 $\text{K}_2[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ti}(\text{O}_2)\text{OH} \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）、過マンガン酸塩（例えば、 KMnO_4 ）、クロム酸塩（例えば、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ）のような酸素酸塩、沃素や臭素のようなハロゲン元素、ハロゲンのオキソ酸塩（例えば、過沃素酸カリウム）、高原子価の金属の塩（例えば、ヘキサシアノ第二鉄酸カリウム）およびチオスルホン酸塩がある。

【 0 2 5 0 】

また、有機の酸化剤としては、p-キノンのようなキノン類、過酢酸や過安息香酸のような有機過酸化物、活性ハロゲンを放出する化合物（例えば、N-ブロムサクシンイミド、クロラミンT、クロラミンB）が例として挙げられる。

【 0 2 5 1 】

本発明の好ましい酸化剤は過酸化水素およびその付加物、ハロゲン元素、ハロゲンのオキソ酸塩、チオスルホン酸塩の無機酸化剤及びキノン類の有機酸化剤である。前述の還元増感と銀に対する酸化剤を併用するのは好ましい態様である。酸化剤を用いたのち還元増感を施す方法、その逆方法あるいは両者を同時に共存させる方法のなかから選んで用いることができる。これらの方法は粒子形成工程でも化学増感工程でも選んで用いることができる。

【 0 2 5 2 】

本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちチアゾール類、例えば、ベンゾチアゾリ

ウム塩、ニトロイミダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、プロモベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、メルカプトテトラゾール類（特に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール）；メルカプトピリミジン類；メルカプトトリアジン類；例えば、オキサドリンチオンのようなチオケト化合物；アザインデン類、例えば、トリアザインデン類、テトラアザインデン類（特に4-ヒドロキシ置換（1, 3, 3a, 7）チトラアザインデン類）、ペンタアザインデン類のようなかぶり防止剤または安定剤として知られた、多くの化合物を加えることができる。例えば、米国特許第3, 954, 474号、同第3, 982, 947号、特公昭52-28660号に記載されたものを用いることができる。好ましい化合物の一つに特開昭63-212932号に記載された化合物がある。かぶり防止剤および安定剤は粒子形成前、粒子形成中、粒子形成後、水洗工程、水洗後の分散時、化学増感前、化学増感中、化学増感後、塗布前のいろいろな時期に目的に応じて添加することができる。乳剤調製中に添加して本来のかぶり防止および安定化効果を発現する以外に、粒子の晶壁を制御する、粒子サイズを小さくする、粒子の溶解性を減少させる、化学増感を制御する、色素の配列を制御するなど多目的に用いることができる。

【0253】

本発明に用いられる写真乳剤は、メチン色素類その他によって分光増感されることが本発明の効果を発揮するのに好ましい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素が包含される。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複合メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類には、塩基性複素環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、例えば、ピロリン核、オキサゾリン核、チオゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリ

ジン核；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、例えば、インドレニン核、ベンゾインドレニン核、インドール核、ベンゾオキサドール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンゾイミダゾール核、キノリン核が適用できる。これらの核は炭素原子上に置換基を有していてもよい。

【0254】

メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核として、例えば、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2, 4-ジオン核、チアゾリジン-2, 4-ジオン核、ローダニン核、チオバルピツール酸核の5~6員複素環核を適用することができる。

【0255】

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許第2, 688, 545号、同第2, 977, 229号、同第3, 397, 060号、同第3, 522, 052号、同第3, 527, 641号、同第3, 617, 293号、同第3, 628, 964号、同第3, 666, 480号、同第3, 672, 898号、同第3, 679, 428号、同第3, 703, 377号、同第3, 769, 301号、同第3, 814, 609号、同第3, 837, 862号、同第4, 026, 707号、英国特許第1, 344, 281号、同第1, 507, 803号、特公昭43-4936号、同53-12375号、特開昭52-110618号、同52-109925号に記載されている。

【0256】

増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。

【0257】

増感色素を乳剤中に添加する時期は、これまで有用であると知られている乳剤調製の如何なる段階であってもよい。もっとも普通には化学増感の完了後塗布前までの時期に行なわれるが、米国特許第3, 628, 969号、および同第4,

225, 666号に記載されているように化学増感剤と同時期に添加し分光増感を化学増感と同時にこなうことも、特開昭58-113928号に記載されているように化学増感に先立ってこなうこともでき、またハロゲン化銀粒子沈澱生成の完了前に添加し分光増感を開始することもできる。更にまた米国特許第4, 225, 666号に教示されているようにこれらの前記化合物を分けて添加すること、即ちこれらの化合物の一部を化学増感に先立って添加し、残部を化学増感の後で添加することも可能であり、米国特許第4, 183, 756号に開示されている方法を始めとしてハロゲン化銀粒子形成中のどの時期であってもよい。

【0258】

添加量は、ハロゲン化銀1モル当り、 $4 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-3}$ モルで用いることができるが、より好ましいハロゲン化銀粒子サイズ0.2～1.2 μm の場合は約 $5 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-3}$ モルが有効である。

【0259】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、本発明の乳剤を含有する感光性層を少なくとも一層有すればよい。また本発明の乳剤は、何れの感光性層に含有させても本発明の効果を奏する。

【0260】

本発明を採用し得るハロゲン化銀写真感光材料には目的に応じて種々の添加剤を用いることができる。

【0261】

これらの添加剤は、より詳しくはリサーチディスクロージャー (RD) Item 17643 (1978年12月)、同Item 18716 (1979年11月)、及び同Item 308119 (1989年12月) に記載されており、その該当箇所を下記にまとめて示した。

【0262】

添加剤種類	RD17643	RD18716	RD308119
1. 化学増感剤	23頁	648頁右欄	996頁
2. 感度上昇剤		同 上	
3. 分光増感剤、	23～24頁	648頁右欄～	996右～ 998右

強色増感剤		649頁右欄	
4. 増 白 剤	24頁		998右
5. かぶり防止剤	24～25頁	649頁右欄	998右～1000右
および安定剤			
6. 光吸収剤、	25～26頁	649頁右欄～	1003左～1003右
フィルター染料、		650頁左欄	
紫外線吸収剤			
7. ステイン防止剤	25頁右欄	650左～右欄	1002右
8. 色素画像安定剤	25頁		1002右
9. 硬 膜 剤	26頁	651頁左欄	1004右～1005左
10. バインダー	26頁	同 上	1003右～1004右
11. 可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄	1006左～1006右
12. 塗布助剤、	26～27頁	同 上	1005左～1006左
表面活性剤			
13. スタチック	27頁	同 上	1006右～1007左
防止剤			
14. マット剤			1008左～1009左。

【 0 2 6 3 】

本発明を採用し得るハロゲン化銀写真感光材料に使用することができる層配列等の技術、ハロゲン化銀乳剤、色素形成カプラー、D I Rカプラー等の機能性カプラー、各種の添加剤等、及び現像処理については、欧州特許第0 5 6 5 0 9 6 A 1号（1 9 9 3年1 0月1 3日公開）及びこれに引用された特許に記載されている。以下に各項目とこれに対応する記載個所を列記する。

【 0 2 6 4 】

1. 層構成：6 1頁2 3～3 5行、6 1頁4 1行～6 2頁1 4行
2. 中間層：6 1頁3 6～4 0行、
3. 重層効果付与層：6 2頁1 5～1 8行、
4. ハロゲン化銀ハロゲン組成：6 2頁2 1～2 5行、
5. ハロゲン化銀粒子晶癖：6 2頁2 6～3 0行、

6. ハロゲン化銀粒子サイズ：62頁31～34行、
7. 乳剤製造法：62頁35～40行、
8. ハロゲン化銀粒子サイズ分布：62頁41～42行、
9. 平板粒子：62頁43～46行、
10. 粒子の内部構造：62頁47行～53行、
11. 乳剤の潜像形成タイプ：62頁54行～63頁5行、
12. 乳剤の物理熟成・化学熟成：63頁6～9行、
13. 乳剤の混合使用：63頁10～13行、
14. かぶらせ乳剤：63頁14～31行、
15. 非感光性乳剤：63頁32～43行、
16. 塗布銀量：63頁49～50行、
17. 写真用添加剤：リサーチ・ディスクロージャ (RD) Item17643 (1978年12月)、同Item18716 (1979年11月) 及び同Item307105 (1989年11月) に記載されており、下記に各項目およびこれに関連する記載個所を示す。

【0265】

添加剤の種類	RD17643	RD18716	RD307105
(1) 化学増感剤	23頁	648頁右欄	866頁
(2) 感度上昇剤		648頁右欄	
(3) 分光増感剤、 強色増感剤	23～24頁	648頁右欄～ 649頁右欄	866～868頁
(4) 増白剤	24頁	647頁右欄	868頁
(5) かぶり防止剤、 安定剤	24～25頁	649頁右欄	868～870頁
(6) 光吸収剤、 フィルター染料、 紫外線吸収剤	25～26頁	649頁右欄～ 650頁左欄	873頁
(7) ステイン防止剤	25頁右欄	650左欄～右欄	872頁
(8) 色素画像安定剤	25頁	650頁左欄	872頁

(9) 硬 膜 剤	26頁	651頁左欄	874～875頁
(10) バインダー	26頁	651頁左欄	873～874頁
(11) 可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄	876頁
(12) 塗布助剤、 表面活性剤	26～27頁	650頁右欄	875～876頁
(13) スタチック 防止剤	27頁	650頁右欄	876～ 877頁
(14) マット剤			878～ 879頁。

【 0 2 6 6 】

18. ホルムアルデヒドスカベンジャー：6 4 頁 5 4 ～ 5 7 行、
19. メルカプト系かぶり防止剤：6 5 頁 1 ～ 2 行、
20. かぶらせ剤等放出剤：6 5 頁 3 ～ 7 行、
21. 色素：6 5 頁 7 ～ 1 0 行、
22. カラーカプラー全般：6 5 頁 1 1 ～ 1 3 行、
23. イエロー、マゼンタ及びシアンカプラー：6 5 頁 1 4 ～ 2 5 行、
24. ポリマーカプラー：6 5 頁 2 6 ～ 2 8 行、
25. 拡散性色素形成カプラー：6 5 頁 2 9 ～ 3 1 行、
26. カラードカプラー：6 5 頁 3 2 ～ 3 8 行、
27. 機能性カプラー全般：6 5 頁 3 9 ～ 4 4 行、
28. 漂白促進剤放出カプラー：6 5 頁 4 5 ～ 4 8 行、
29. 現像促進剤放出カプラー：6 5 頁 4 9 ～ 5 3 行、
30. その他のD I Rカプラー：6 5 頁 5 4 行～ 6 6 頁 4 行、
31. カプラー分散方法：6 6 頁 5 ～ 2 8 行、
32. 防腐剤・防かび剤：6 6 頁 2 9 ～ 3 3 行、
33. 感材の種類：6 6 頁 3 4 ～ 3 6 行、
34. 感光層膜厚と膨潤速度：6 6 頁 4 0 行～ 6 7 頁 1 行、
35. バック層：6 7 頁 3 ～ 8 行、
36. 現像処理全般：6 7 頁 9 ～ 1 1 行、
37. 現像液と現像薬：6 7 頁 1 2 ～ 3 0 行、

38. 現像液添加剤：67頁31～44行、
39. 反転処理：67頁45～56行、
40. 処理液開口率：67頁57行～68頁12行、
41. 現像時間：68頁13～15行、
42. 漂白定着、漂白、定着：68頁16行～69頁31行、
43. 自動現像機：69頁32～40行、
44. 水洗、リンス、安定化：69頁41行～70頁18行、
45. 処理液補充、再使用：70頁19～23行、
46. 現像薬感材内蔵：70頁24～33行、
47. 現像処理温度：70頁34～38行、
48. レンズ付フィルムへの利用：70頁39～41行。

【0267】

以下の実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によりいかなる意味においても限定されることはない。

【0268】

【実施例】

実施例1：修飾ゼラチン1a～1gの合成

未修飾のアルカリ処理された元ゼラチン1としては、牛骨を原料とする通常のアルカリ処理オセインゼラチンを用いた。元ゼラチン1の物性値は

含水率 : 11.4%

等電点 : 5.0

質量平均分子量: 164000 (分子量はPAGI法に基づいて測定)

ボイド/α比: 0.13 (GPCプロファイルにおける使用したカラム (GS-620) の排除限界のボイド部分 (分子量約200万以上) とα鎖 (分子量10万) に対する高さの比率) であった。

【0269】

修飾ゼラチン1bの合成

元ゼラチン1 (113.6g) に水836.4gを加え、室温で30分間膨潤させた後60℃に加温して溶解した。次いで5mol/l NaOHでpH値8.

0に調整した後、あらかじめ、N、N-ジメチルホルムアミド50 mLに4-(5-メルカプト-1-テトラゾリル)安息香酸(前記例示化合物1) 222 mg (1.0ミリモル)、N-ヒドロキシサクシンイミド(NHS) 115 mg (1.0ミリモル)とWSC(N-エチル-N、N-ジメチルアミノプロピルカルボジイミド塩酸塩) 191 mg (1.0ミリモル)を溶解し、室温3時間攪拌したものをゼラチン水溶液中に30分間かけて滴下した。滴下終了後、60℃に保ちながら更に30分間攪拌した。反応終了後、再び5 mol/lのでpH=8.0に調整した後、透析(55℃、72時間)を行った。次いで濃縮(55℃、130 hPa)を行い、固形分濃度が10質量%になるように調整した。その後5℃に冷却し、ゼラチンセット物として修飾ゼラチン1bを1 kg得た。

【0270】

さらに4-(5-メルカプト-1-テトラゾリル)安息香酸、WSC、及びNHSの添加量を変える以外は同じにして4-(5-メルカプト-1-テトラゾリル)安息香酸のゼラチンへの化学修飾率(%)の異なる修飾ゼラチン(修飾ゼラチン1a、1c、1d)を合成した。

【0271】

また、比較のために同様の方法で4-(5-メルカプト-1-テトラゾリル)安息香酸の導入量の少ない修飾ゼラチン(修飾ゼラチン1g)、さらに導入量の多い修飾ゼラチン(修飾ゼラチン1e~1f)と特開平3-37643号公報の実施例に記載のゼラチン(比較ゼラチン1)を合成した。

【0272】

修飾ゼラチン1a~1gおよび比較ゼラチン1の4-(5-メルカプト-1-テトラゾリル)安息香酸の導入量はUV吸収より定量した。結果を表1に示す。

【0273】

【表 1】

表 1

修飾ゼラチン	4-(5-メルカプト-1-テトラゾリル)安息香酸、NHS、WSC の仕込みモル数 a)	化合物 1 の導入モル数 b)	備考
修飾ゼラチン 1a	0.5 ミリモル	0.2 ミリモル	本発明
修飾ゼラチン 1b	1 ミリモル	0.4 ミリモル	本発明
修飾ゼラチン 1c	2 ミリモル	0.9 ミリモル	本発明
修飾ゼラチン 1d	2.5 ミリモル	1.0 ミリモル	本発明
修飾ゼラチン 1e	5 ミリモル	2.1 ミリモル	比較例
修飾ゼラチン 1f	10 ミリモル	3.8 ミリモル	比較例
修飾ゼラチン 1g	1×10^{-6} モル	1×10^{-6} モル未満	比較例
比較ゼラチン 1	—	6.3 ミリモル	比較例

a) 感想ゼラチン 100 g に対する添加量

b) 感想ゼラチン 100 g に対する導入量

【0 2 7 4】

実施例 2：請求項 1 の第 1 の乳剤と本発明の修飾ゼラチンの効果を示す。

【0 2 7 5】

以下の乳剤調製で分散媒として用いたゼラチン 1～ゼラチン 4 は、以下の属性を持つゼラチンである。

【0 2 7 6】

ゼラチン 1：牛骨を原料とする、通常のアルカリ処理オセインゼラチン。ゼラチン中の $-NH_2$ 基の化学修飾なし。実施例 1 の元ゼラチン 1 に同じ。

【0 2 7 7】

ゼラチン 2：ゼラチン 1 の水溶液に、50℃、pH 9.0 の条件下で無水フタル酸を加えて化学反応させた後、残留するフタル酸を除去して乾燥させたゼラチン。ゼラチン中の $-NH_2$ 基が化学修飾された数の割合 95%。

【0 2 7 8】

ゼラチン 3：ゼラチン 1 の水溶液に、50℃、pH 9.0 の条件下で無水トリメリット酸を加えて化学反応させた後、残留するトリメリット酸を除去して乾燥させたゼラチン。ゼラチン中の $-NH_2$ 基が化学修飾された数の割合 95%。

【0 2 7 9】

ゼラチン4：ゼラチン1に酵素を作用させて低分子量化し、平均分子量を15000にした後、酵素を失活させて乾燥させたゼラチンゼラチン中の-NH₂基の化学修飾なし。

【0280】

上記のゼラチン1ないしゼラチン4は、全て脱イオン処理をした後、5%水溶液の35℃におけるpHが6.0となるように調整を行った。

【0281】

(乳剤A-1の調製)

KBrを1.0g、前記のゼラチン4を1.1g含む水溶液1300mLを35℃に保ち、攪拌した。(1st液調製) Ag-1水溶液(100mL中にAgNO₃を4.9g含有する)38mLと、X-1水溶液(100mL中にKBrを5.2g含有する)29mL、およびG-1水溶液(100mL中に前記のゼラチン4を8.0g含有する)8.5mLをトリプルジェット法で、一定の流量で30秒間にわたり添加した(添加1)。その後、KBr6.5gを添加し、温度を75℃に昇温した。昇温後12分間の熟成工程を経た後、G-2水溶液(100mL中に前記のゼラチン-1を12.7g含有する)300mLを添加し、次いで、4,5-ジヒドロキシ-1,3-ジスルホン酸ジナトリウム一水和物を4.2gを添加した。

【0282】

次に、Ag-2水溶液(100mL中にAgNO₃を22.1g含有する)157mLと、X-2水溶液(100mL中にKBrを15.5g含有する)をダブルジェット法で28分間にわたり添加した。この時、Ag-2水溶液の添加は最終流量が初期流量の3.4倍になるように流量加速を行い、X-2水溶液の添加は反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgが7.52を保つように行った(添加2)。次いで、Ag-3水溶液(100mL中にAgNO₃を32.0g含有する)329mLと、X-3水溶液(100mL中にKBrを21.5g、KIを1.2g含有する)をダブルジェット法で53分間にわたり添加した。この時、Ag-3水溶液の添加は最終流量が初期流量の1.6倍になるように流量加速を行い、X-3水溶液の添加は反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgが7.52を

保つように行った(添加3)。さらに、Ag-4水溶液(100mL中にAgNO₃を32.0g含有する)156mLと、X-4水溶液(100mL中にKBrを22.4g含有する)をダブルジェット法で17分間にわたり添加した。この時、Ag-4水溶液の添加は一定の流量で行い、X-3水溶液の添加は反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgが7.52を保つように行った(添加4)。

【0283】

その後、ベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを0.0025g、G-3水溶液(100mL中に前記のゼラチン1を12.0g含有する)125mLを、1分間づつ間隔をあけて順次添加した。次いでKBr43.7gを添加し反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを9.00にしてから、AgI微粒子乳剤(100g中に平均粒径0.047 μ mのAgI微粒子を13.0g含有する)73.9gを添加し、その2分後から、Ag-4水溶液249mLと、X-4水溶液をダブルジェット法で添加した。

【0284】

この時Ag-4水溶液は一定の流量で9分間にわたって添加し、X-4水溶液は最初の3.3分間だけ反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを9.00を保つように添加し、残りの5.7分間は添加をせず、反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgが最終的に8.4になるようにした(添加5)。その後、通常のプロキュレーション法により脱塩を行い、次いで、攪拌しながら水、NaOH、前記のゼラチン1を添加し、56℃でpH6.4、pAg8.6になるように調整した。

【0285】

得られた乳剤は、球相当径0.99 μ m、アスペクト比の平均値が3.1かつ粒子の全投影面積の60%がアスペクト比2.5以上4.5以下であり、AgI含有量の平均値が3.94モル%の沃臭化銀、平行な主平面が(111)面である平板状ハロゲン化銀粒子から成り、XPSで測定されたハロゲン化銀粒子表面のAgI含有量は2.1モル%であった。また、AgCl含量が0モル%であった。

【0286】

続いて、下記増感色素Exs-1、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫

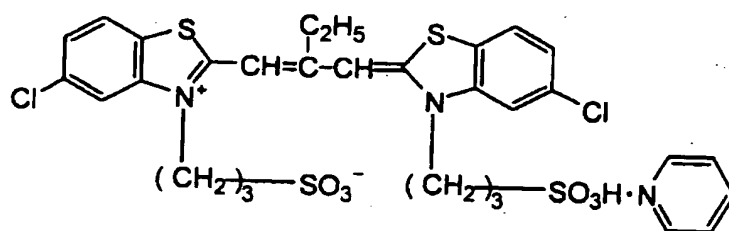
酸ナトリウムおよびN, N-ジメチルセレン尿素、下記化合物RS-1を順次添加し最適に化学増感を施した後、水溶性メルカプト化合物ExA-1およびExA-2を4:1の比率で合計でハロゲン化銀1モル当たり 3.6×10^{-4} モル添加することにより化学増感を終了させた。乳剤A-1では、Exs-1の添加量がハロゲン化銀1モル当たり 3.65×10^{-4} モルの時に最適に化学増感された。

【0287】

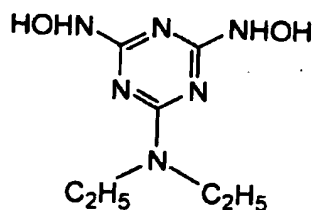
増感色素Exs-1、化合物RS-1

【化9】

増感色素 ExS-1



化合物 RS-1



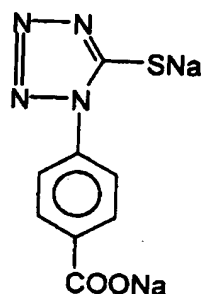
【0288】

水溶性メルカプト化合物ExA-1およびExA-2

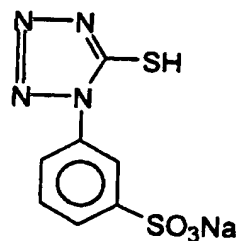
【0289】

【化 1 0】

ExA-1



ExA-2



【0 2 9 0】

(乳剤 A - 2 の調製)

前記の乳剤 A - 1 の調製条件に対して、以下の変更を行った調製条件で乳剤 A - 2 を調製した。

【0 2 9 1】

(i) 75℃昇温後12分間の熟成工程を経た後に添加されるG-2水溶液中のゼラチンを前記のゼラチン-1からゼラチン-2に変更する。

【0 2 9 2】

(ii) (添加2)のAg-2水溶液の添加を、添加液量を157mLとしたままで添加時間が22.4分間となるように添加流量を変更。流量加速は最終流量が初期流量の3.4倍になるようにする。また、X-2水溶液の添加は、反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgが7.83を保つように行う。

【0 2 9 3】

(iii) (添加3)のAg-3水溶液の添加を、添加液量を329mLとしたままで添加時間が42.4分間となるように添加流量を変更。流量加速は最終流量が初期流量の1.6倍になるようにする。また、X-3水溶液の添加は、反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgが7.83を保つように行う。

【0 2 9 4】

得られた乳剤は、球相当径0.99μm、アスペクト比の平均値が5.9かつ粒子の全投影面積の60%がアスペクト比5.0以上8.0以下であり、AgI

含有量の平均値が 3.94 モル%、平行な主平面が (111) 面である平板状ハロゲン化銀粒子から成り、XPS で測定されたハロゲン化銀粒子表面の Ag I 含有量は 2.4 モル%であった。また、AgCl 含量が 0 モル%であった。なお、乳剤 A-2 では、増感色素 Exs-1 の添加量がハロゲン化銀 1 モル当たり 4.60×10^{-4} モルの時に最適に化学増感された。

【0295】

(乳剤 A-3 の調製)

前記の乳剤 A-1 の調製条件に対して、以下の変更を行った調製条件で乳剤 A-3 を調製した。

【0296】

(i) 75℃昇温後 12 分間の熟成工程を経た後に添加される G-2 水溶液中のゼラチンを前記のゼラチン-1 からゼラチン-3 に変更する。

【0297】

(ii) (添加 2) の Ag-2 水溶液の添加を、添加液量を 157 mL としたままで添加時間が 14 分間となるように添加流量を変更。流量加速は最終流量が初期流量の 3.4 倍になるようにする。また、X-2 水溶液の添加は、反応容器内のバルク乳剤溶液の pAg が 8.30 を保つように行う。

【0298】

(iii) (添加 3) の Ag-3 水溶液の添加を、添加液量を 329 mL としたままで添加時間が 27 分間となるように添加流量を変更。流量加速は最終流量が初期流量の 1.6 倍になるようにする。また、X-3 水溶液の添加は、反応容器内のバルク乳剤溶液の pAg が 8.30 を保つように行う。

【0299】

得られた乳剤は、球相当径 $0.99 \mu\text{m}$ 、アスペクト比の平均値が 12.5、かつ粒子の全投影面積の 60% がアスペクト比 9.0 以上 15.0 以下であり、Ag I 含有量の平均値が 3.94 モル%、平行な主平面が (111) 面である平板状ハロゲン化銀粒子から成り、XPS で測定されたハロゲン化銀粒子表面の Ag I 含有量は 2.6 モル%であった。また、AgCl 含量が 0 モル%であった。なお、乳剤 A-3 では、増感色素 Exs-1 の添加量をハロゲン化銀 1 モル当た

り 6.42×10^{-4} モルとした。

【0300】

前記の乳剤A-1～A-3について400kVの透過型電子顕微鏡を用いて液体窒素温度で観察したところ、いずれの粒子においても平板粒子のフリンジ部に転位線が10本以上存在していることがわかった。

【0301】

また、前記の乳剤A-1～A-3は、前記の乳剤調製工程における（添加2）の直前に4，5-ジヒドロキシ-1，3-ベンゼンジスルホン酸ジナトリウム水和物を添加したことにより還元増感がなされている。

【0302】

（乳剤A-4～A-6の調製）

乳剤A-1～A-3において、乳剤調製工程に使用するゼラチン1のを本発明の修飾ゼラチン1bに等量置き換えた以外は同様に、各々乳剤A-4～A-6を調製した。

【0303】

（乳剤A-7～A-13の調製）

乳剤A-3において、乳剤調製工程に使用するゼラチン1を表2に示す修飾ゼラチンに等量置き換えた以外は同様に、各々乳剤A-7～A-13を調製した。

【0304】

【表2】

表2

乳剤	アスペクト 比	粒子形成過程のゼ ラチン	試料 No.	感度	経時後の写真 性変化(経時 (i)と経時(ii) の変化幅)	試料 No.	溶解経時後の 粒状度 (RMS X 1000)	備考
A-1	3. 1	元ゼラチン1	101	100	+17	201	20	比較例
A-2	6. 9	元ゼラチン1	102	122	+20	202	25	比較例
A-3	12. 5	元ゼラチン1	103	161	+25	203	28	比較例
A-4	3. 1	修飾ゼラチン1b	104	100	+8	204	18	本発明
A-5	6. 9	修飾ゼラチン1b	105	122	+6	205	20	本発明
A-6	12. 5	修飾ゼラチン1b	106	160	+5	206	21	本発明
A-7	12. 5	修飾ゼラチン1a	107	160	+6	207	21	本発明
A-8	12. 5	修飾ゼラチン1c	108	160	+5	208	21	本発明
A-9	12. 5	修飾ゼラチン1d	109	160	+5	209	21	本発明
A-10	12. 5	修飾ゼラチン1e	110	149	+15	210	25	比較例
A-11	12. 5	修飾ゼラチン1f	111	139	+14	211	29	比較例
A-12	12. 5	修飾ゼラチン1g	112	160	+23	212	28	比較例
A-13	12. 5	比較ゼラチン1	113	131	+14	213	32	比較例
A-14	12. 5	元ゼラチン1 ¹⁾	114	159	+24	214	28	比較例

1) 乳剤調製工程にて4- (5-メルカプト-1-テトラゾリル) 安息香酸を乳剤A-9の修飾ゼラチンと等モル量添加した。

【0305】

(乳剤 A-14 の調製)

乳剤 A-3 において、乳剤調製工程に 4-(5-メルカプト-1-テトラゾリル)安息香酸を乳剤 A-9 に含まれるモル数の 1 倍モル添加した以外は同様に、乳剤 A-14 を調製した。

【0306】

下塗り層を設けてある三酢酸セルロースフィルム支持体下記に示すような塗布条件で、前記の乳剤 A-1 ~ A-14 の塗布を行った。塗布試料を各々表 1 に示すように試料 101 ~ 114 とする。

【0307】

(乳剤塗布条件)

ハロゲン化銀については銀換算の塗布量を示す。

【0308】

1) 乳剤層

各種の乳剤

銀 1.76 g/m²

マゼンタ色素形成カプラー (M-1)

1.58 g/m²

トリクレジルホスフェート

1.32 g/m²

ゼラチン

3.24 g/m²

2) 保護層

4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム塩

0.08 g/m²

ゼラチン

1.80 g/m²

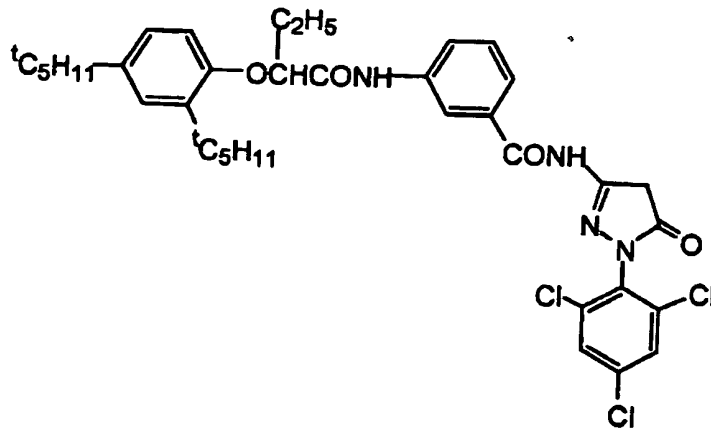
また塗布性をよくするために、適宜、界面活性剤が含有されている。

【0309】

マゼンタ色素形成カプラー M-1

【0310】

【化 1 1】



【0 3 1 1】

これらの試料を40℃、相対湿度70%の条件下で14時間硬膜処理を施した。その後、富士フィルム（株）製ゼラチンフィルターSC-50（カットオフ波長が500nmである長波長光透過フィルター）と連続ウェッジを通して1/100秒間露光を行い、後述の現像処理を行なった試料を緑色フィルターで濃度測定することにより写真性能の評価を行った。感度はかぶり濃度プラス0.2のマゼンタ濃度を与えるルックス・秒で表示する露光量の逆数の対数の相対値で表示した。（試料101の感度を100とした。）

富士写真フィルム（株）製ネガプロセサーFP-350を用い、以下に記載の方法で（液の累積補充量とその母液タンク容量の3倍になるまで）処理した。

【0 3 1 2】

（処理方法）

工 程	処理時間	処理温度	補充量
発色現像	2分45秒	38℃	45mL
漂 白	1分00秒	38℃	20mL

漂白液オーバーフローは
漂白定着タンクに全量流入

漂白定着	3分15秒	38℃	30mL
水洗 (1)	40秒	35℃	(2) から (1) への

			向流配管方式
水洗 (2)	1 分 0 0 秒	3 5℃	3 0 m L
安 定	4 0 秒	3 8℃	2 0 m L
乾 燥	1 分 1 5 秒	5 5℃	

* 補充量は 35 mm巾 1. 1 m長さ当たり (24 Ex. 1 本相当)。

【0313】

次に、処理液の組成を記す。

(発色現像液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
ジエチレントリアミン五酢酸	1. 0	1. 1
1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸	2. 0	2. 0
亜硫酸ナトリウム	4. 0	4. 4
炭酸カリウム	30. 0	37. 0
臭化カリウム	1. 4	0. 7
ヨウ化カリウム	1. 5 mg	—
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2. 4	2. 8
4-[N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル) アミノ] -2-メチルアニリン硫酸塩	4. 5	5. 5
水を加えて	1. 0 L	1. 0 L
pH (水酸化カリウムと硫酸にて調整)	10.05	10. 10。

【0314】

(漂白液) タンク液、補充液共通 (単位 g)

エチレンジアミン四酢酸第二鉄アンモニウム二水塩	120. 0
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	10. 0
臭化アンモニウム	100. 0
硝酸アンモニウム	10. 0
漂白促進剤	0. 005 モル
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{HCl}$	
アンモニア水 (27%)	15. 0 mL

水を加えて 1.0 L

pH (アンモニア水と硝酸にて調整) 6.3。

【0315】

(漂白定着液) タンク液 (g) 補充液 (g)

エチレンジアミン四酢酸第二鉄アンモニウム二水塩

50.0 —

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 5.0 2.0

亜硫酸ナトリウム 12.0 20.0

チオ硫酸アンモニウム水溶液 (700 g/L)

240.0 mL 400.0 mL

アンモニア水 (27%) 6.0 mL —

水を加えて 1.0 L 1.0 L

pH (アンモニア水と酢酸にて調整) 7.2 7.3。

【0316】

(水洗液) タンク液、補充液共通

水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂 (ローマアンドハース社製アンバーライトIR-120B) と、OH型アニオン交換樹脂 (同アンバーライトIR-400) を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を3 mg/リットル以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム20 mg/リットルと硫酸ナトリウム0.15 g/リットルを添加した。この液のpHは6.5~7.5の範囲にあった。

【0317】

(安定液) タンク液、補充液共通 (単位 g)

p-トルエンスルフィン酸ナトリウム 0.03

ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル

(平均重合度10) 0.2

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 0.05

1, 2, 4-トリアゾール 1.3

1, 4-ビス (1, 2, 4-トリアゾール-1-

イルメチル) ピペラジン	0. 7 5
水を加えて	1. 0 L
p H	8. 5。

【 0 3 1 8 】

(経時による潜像安定性の評価)

塗布試料の露光後の経時による感度変化を以下の方法で評価した。

【 0 3 1 9 】

前記の試料 1 0 1 ~ 1 1 4 を、前記と同様に連続ウェッジを通して 1 / 100 秒間露光を施した後、一方を - 2 0 ℃ で 1 4 日間 (経時 (i))、他方を 4 0 ℃、相対湿度 4 0 % で 1 4 日間 (経時 (ii)) の 2 つの条件で経時させた。その後、前記の発色現像時間を 1 分 4 5 秒とした現像処理を行い、緑色フィルターでかぶり濃度プラス 0. 5 のマゼンタ濃度を与えるルックス・秒で表示する露光量の逆数の対数の相対値で感度を求め、経時 (i) と経時 (ii) の感度変化幅を比較し、経時後の写真性変化を表す値とした。値が小さいほど写真性変化が小さく好ましい。

【 0 3 2 0 】

(塗設時の粒子凝集による粒状性悪化の評価)

前記の試料 1 0 1 ~ 1 1 4 において各乳剤を 4 0 ℃ で溶解し 8 時間経時させた後に試料 1 0 1 ~ 1 1 4 と同様の塗布条件で試料 2 0 1 ~ 2 1 4 を作製した。これらの試料 1 0 1 ~ 1 1 4 及び 2 0 1 ~ 2 1 4 を 4 0 ℃、相対湿度 7 0 % の条件下で 1 4 時間放置した後、前記と同様の現像処理を行い、各試料のかぶり濃度プラス 0. 2 の濃度での RMS 粒状度を測定した。粒子が凝集すると粒状性が悪化し RMS 粒状度の値が増大する。

【 0 3 2 1 】

写真性能の結果を表 2 にまとめて示した。

表 2 に示すように乳剤 A - 1 から A - 3 はアスペクト比の増加とともに粒子が凝集し易くなるため「溶解経時後の RMS 粒状度」が悪化した。本発明の修飾ゼラチンを用いると粒子の凝集が抑制され、凝集のない粒子本来の粒状度を示すようになった。また粒状性だけでなく、「経時後の写真性変化」もアスペクト比の大きな粒子の方が有効である。この「溶解経時後の RMS 粒状度」及び「経時後

の写真性変化」への効果は、メルカプト化合物の導入量が本発明より少なくても、乳剤 A-12 のごとく、極めて不十分である。また単にメルカプト化合物を添加するだけでは乳剤 A-14 に示すごとく効果は発現しない。メルカプト化合物の導入量が本発明より多い修飾ゼラチンを用いた乳剤 A-10 及び A-11 では凝集防止の効果が極めて不十分である。さらに導入量の多い特開平 3-37643 号公報の実施例に記載の比較ゼラチン 1 を用いた乳剤 A-13 では逆に凝集が悪化した。このように感度、粒状性及び潜像安定性全てに優れた写真性能を満たすには本発明の修飾ゼラチンと該修飾ゼラチンの導入量との併用が不可欠である。

【0322】

実施例 3：請求項 2 の第 2 の乳剤と本発明の修飾ゼラチンの効果を示す。

【0323】

以下の製法によりホストハロゲン化銀乳剤 Em-1 と Em-2 を調製した。

(種乳剤 a の調製)

KBr 0.017 g、平均分子量 20000 の酸化処理ゼラチン 0.4 g を含水溶液 1164 mL を 30℃ に保ち攪拌した。AgNO₃ (1.6 g) 水溶液と KBr 水溶液と平均分子量 20000 の酸化処理ゼラチン (2.1 g) 水溶液をトリプルジェット法で 30 秒間に渡り添加した。AgNO₃ 溶液の濃度は 0.2 mol/リットルの溶液を用いた。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して 15 mV に保った。KBr 水溶液を加え、銀電位を -60 mV とした後、75℃ に昇温した。平均分子量 100000 のコハク化ゼラチン 21 g を添加した。AgNO₃ (206.3 g) 水溶液と KBr 水溶液をダブルジェット法で流量加速しながら 61 分間に渡って添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して -40 mV に保った。脱塩した後、平均分子量 100000 のコハク化ゼラチンを加え、40℃ で pH 5.8、pAg 8.8 に調整し、種乳剤を調製した。この種乳剤は乳剤 1 kg 当たり、Ag を 1 モル、ゼラチンを 80 g 含有し、平均円相当直径 1.60 μm、円相当直径の変動係数 22%、平均厚み 0.043 μm、平均アスペクト比 37 の平板粒子であった。

【0324】

(ホスト平板粒子乳剤 E m - 1 の調製)

上記種乳剤 a を 1 3 4 g、K B r 1. 9 g、平均分子量 1 0 0 0 0 0 のコハク化ゼラチン 2 2 g を含む水溶液 1 2 0 0 m L を 7 5 ° C に保ち攪拌した。A g N O ₃ (1 3 7. 5 g) 水溶液と K B r 水溶液と分子量 2 0 0 0 0 の酸化処理ゼラチン水溶液を特開平 1 0 - 4 3 5 7 0 号に記載の磁気カップリング誘導型攪拌機を有する別のチャンバー内で添加前直前混合して 2 5 分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して - 4 0 m V に保った。その後、A g N O ₃ (3 0. 0 g) 水溶液と K B r 水溶液と予め調製した A g I 超微粒子乳剤をトリブルジェット法で 3 0 分間に渡って一定流量で添加した。A g I 超微粒子乳剤の添加量は沃化銀含有率が 1 5 モル % になるように調整した。また A g I 超微粒子乳剤は円相当径 0. 0 3 μ m、円相当径の変動係数 1 7 % で分散ゼラチンとしてトリメリット化ゼラチンを使用したものをを用いた。途中で 6 塩化イリジウムカリウムとベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して - 2 0 m V に保った。その後 A g N O ₃ 水溶液 (3 6. 4 g) と K B r 水溶液と前述した予め調整した A g I 超微粒子乳剤を 4 0 分間に渡って一定流量で添加した。A g I 超微粒子乳剤の添加量は沃化銀含有率が 1 5 モル % になるように調整した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して + 8 0 m V に保った。通常の水洗を行い、分子量 1 5 0 0 0 0 の高分子量ゼラチンを添加し、4 0 ° C で p H 5. 8、p B r 4. 0 に調整した。この乳剤を乳剤 e とした。乳剤 e は平均円相当径 4. 2 μ m、円相当径の変動係数 1 9 %、平均厚み 0. 0 6 2 μ m、平均アスペクト比 6 8 の平板粒子であった。また、全投影面積の 9 0 % 以上が円相当径 3. 0 μ m 以上、厚み 0. 0 7 μ m 以下であった。また、全投影面積の 9 0 % 以上が最小の長さを有する辺の長さに対する最大の長さを有する辺の長さの比が 1. 4 以下である六角形平板粒子で占められていた。低温での投下電子顕微鏡観察の結果、全投影面積の 9 0 % 以上の粒子に転位線は全く観測されなかった。また側面の (1 1 1) 面比率は 6 8 % であった。

【 0 3 2 5 】

(ホスト平板粒子乳剤 E m - 2 の調製)

乳剤 E m - 1 において、乳剤調製工程に使用するゼラチン 1 を本発明の実施例 1

に示した修飾ゼラチン 1 c に等量置き換えた以外は同様にホスト平板粒子乳剤 E m - 2 を調製した。

【 0 3 2 6 】

(エピタキシャル沈着と化学増感)

ホスト平板粒子乳剤 E m - 1 及び E m - 2 に以下に示した(i)から(iii)のエピタキシャル沈着を行った。

【 0 3 2 7 】

(i) ホスト平板粒子乳剤を 4 0 ° C で溶解し K I 水溶液をホスト平板粒子の銀量 1 モルに対して 3×10^{-3} モル添加した。増感色素 I、II、III を 6 : 3 : 1 のモル比で飽和被覆量の 7 0 % の比率で添加した。但し増感色素は、特開平 1 1 - 5 2 5 0 7 号に記載の方法で作成した固体微分散物として、使用した。すなわち硝酸ナトリウム 0 . 8 質量部および硫酸ナトリウム 3 . 2 質量部をイオン交換水 4 3 部に溶解し、増感色素 1 3 質量部を添加し、6 0 ° C の条件下でディソルバー翼を用い 2 0 0 0 r p m で 2 0 分間分散することにより、増感色素の固体分散物を得た。ヘキサシアノルテニウム (II) 酸カリウムを $3 . 1 \times 10^{-6}$ モル (以降ホスト平板粒子の銀量 1 モルに対して) 添加した後 K B r 水溶液を $1 . 5 \times 10^{-2}$ モル添加した。その後、1 モル / リットルの硝酸銀水溶液 $3 . 0 \times 10^{-2}$ モルと N a C l 水溶液 $2 . 7 \times 10^{-2}$ モルをダブルジェット法で 1 0 分間に渡って定流量で添加した。添加終了時の銀電位は飽和カロメル電極に対して + 8 5 m V であった。かぶり防止剤 E x A - 3 を 2×10^{-5} モル添加した後、乳剤を 5 0 ° C に昇温し、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウムおよび N , N - ジメチルセレノ尿素を添加し最適に化学増感を施した。実施例 2 のメルカプト化合物 E x A - 1 を 5×10^{-4} モル添加して化学増感を終了した。

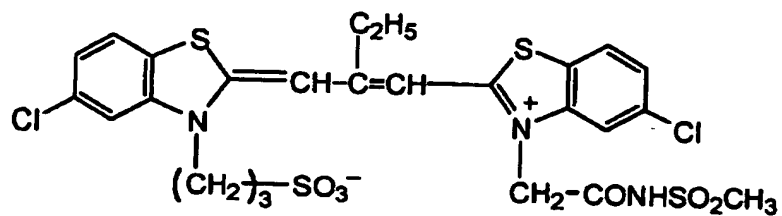
【 0 3 2 8 】

増感色素 I、II、III、かぶり防止剤 E x A - 3

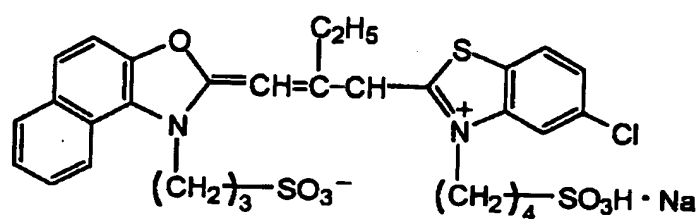
【 0 3 2 9 】

【化 12】

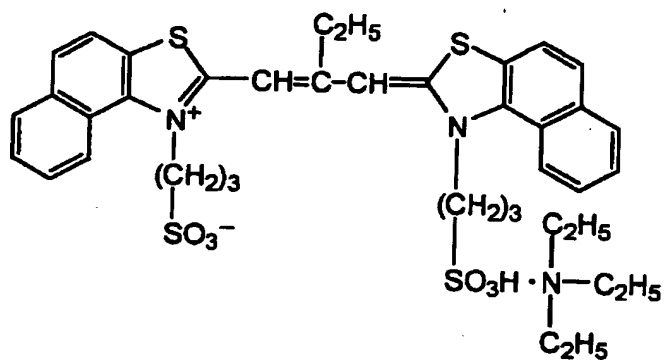
増感色素 I



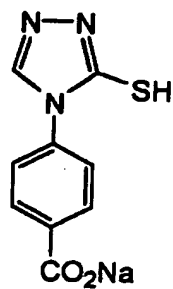
増感色素 II



増感色素 III



かぶり防止剤 ExA-3



【0330】

(ii) ホスト平板粒子乳剤を40℃で溶解し前述したAgI微粒子乳剤をホスト平板粒子の銀量1モルに対して 3×10^{-3} モル添加した。増感色素I、II、IIIを6:3:1のモル比で飽和被覆量の70%の比率で添加した。但し増感色素は、特開平11-52507号に記載の方法で作成した固体微分散物として、使用した。すなわち硝酸ナトリウム0.8質量部および硫酸ナトリウム3.2質量部をイオン交換水43部に溶解し、増感色素13質量部を添加し、60℃の条件下でディゾルバー翼を用い2000rpmで20分間分散することにより、増感色素の固体分散物を得た。ヘキサシアノルテニウム(II)酸カリウムを 3.1×10^{-6} モル(以降ホスト平板粒子の銀量1モルに対して)添加した後KBr水溶液を 1.5×10^{-2} モル添加した。NaCl水溶液を 2.7×10^{-2} モル添加した後、0.1モル/リットルの硝酸銀水溶液 3.0×10^{-2} モルを1分間に渡って定流量で添加した。添加終了時の銀電位は飽和カロメル電極に対して+85mVであった。かぶり防止剤ExA-3を 2×10^{-5} モル添加した後、乳剤を50℃に昇温し、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウムおよびN-ジメチルセレノ尿素を添加し最適に化学増感を施した。化合物ExA-1を 5×10^{-4} モル添加して化学増感を終了した。

【0331】

(iii) ホスト平板粒子乳剤を40℃で溶解し前述したAgI微粒子乳剤をホスト平板粒子の銀量1モルに対して 3×10^{-3} モル添加した。増感色素I、II、IIIを6:3:1のモル比で飽和被覆量の70%の比率で添加した。但し増感色素は、特開平11-52507号に記載の方法で作成した固体微分散物として、使用した。すなわち硝酸ナトリウム0.8質量部および硫酸ナトリウム3.2質量部をイオン交換水43部に溶解し、増感色素13質量部を添加し、60℃の条件下でディゾルバー翼を用い2000rpmで20分間分散することにより、増感色素の固体分散物を得た。ヘキサシアノルテニウム(II)酸カリウムを 3.1×10^{-6} モル(以降ホスト平板粒子の銀量1モルに対して)添加した後KBr水溶液を 1.5×10^{-2} モル添加した。その後、0.1モル/リットルの硝酸銀水溶液 3.0×10^{-2} モルとNaCl水溶液 2.7×10^{-2} モルをダブルジェット法で2分間に渡って定流量で添加した。添加終了時の銀電位は飽和カロメル電極

に対して+85 mVであった。かぶり防止剤E x A-3を 2×10^{-5} モル添加した後、KBr水溶液を添加して銀電位を飽和カロメル電極に対して+20 mVに調整した。乳剤を50℃に昇温し、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウムおよびN,N-ジメチルセレン尿素を添加し最適に化学増感を施した。化合物E x A-1を 5×10^{-4} モル添加して化学増感を終了した。

【0332】

ホスト平板粒子乳剤に上記エピタキシャル沈着を組み合わせて調製した乳剤についてEPMA法を用いて粒子間の沃化銀含有率と塩化銀含有率の分布を測定した。またレプリカでの電子顕微鏡観察からエピタキシャル沈着の様子を観察した。ホスト平板粒子乳剤Em-1での結果をまとめて表3に示す。ホスト平板粒子乳剤Em-2も同じ結果を得た。これら6種の乳剤は塩化銀含有率が1.2モル%、沃化銀含有率が4.5モル%の沃臭化銀よりなる平板状ハロゲン化銀粒子であった。

【0333】

【表 3】

表 3 エピタキシャル 沈着法	六角形平板比率 (%)	側面 (111) 面 比率 (%)	完全比対称性 乳剤比率 (%)
(i)	95	68	85
(ii)	95	68	90
(iii)	95	68	95

【0334】

実施例 2 と同様に前記の表 の乳剤 6 種の塗布を行った。塗布した試料を試料 301 ないし 306 とした。感度も実施例 1 と同様の露光・現像処理を行い、試料 301 の感度を 100 として実験した。試料 301～306 を用いて実施例 2 と同様にして経時による潜像安定性の評価を行った。

【0335】

また前記試料 301～306 の乳剤を 40℃ で溶解し 8 時間経時させた後に試料 301～306 と同様の塗布条件で各々試料 311～316 を作製した。実施例 2 と同様に感度・RMS 粒状度を試料 301～306 と比較し、塗設時の粒子凝集による粒状性悪化の評価を行った。

【0336】

結果を表4にまとめて示した。

【0337】

【表 4】

表 4

試料 No.	ホスト平 板粒子乳剤	IT-タジナル 沈着法	粒子形成過程の ゼラチン	感度	経時後の写真 性変化 (経時①と経時 ②の変化幅)	粒状度 (RMSX1000)	備考
301	Em-1	(i)	元ゼラチン1	100	+14	31	比較例
302	Em-1	(ii)	元ゼラチン1	105	+15	31	比較例
303	Em-1	(iii)	元ゼラチン1	108	+17	30	比較例
304	Em-2	(i)	修飾ゼラチン1c	100	+3	31	本発明
305	Em-2	(ii)	修飾ゼラチン1c	105	+3	31	本発明
306	Em-2	(iii)	修飾ゼラチン1c	108	+3	30	本発明
311	Em-1	(i)	元ゼラチン1	91	-	38	乳剤溶解経時後
312	Em-1	(ii)	元ゼラチン1	92	-	38	乳剤溶解経時後
313	Em-1	(iii)	元ゼラチン1	94	-	38	乳剤溶解経時後
314	Em-2	(i)	修飾ゼラチン1c	99	-	33	乳剤溶解経時後
315	Em-2	(ii)	修飾ゼラチン1c	105	-	31	乳剤溶解経時後
316	Em-2	(iii)	修飾ゼラチン1c	108	-	31	乳剤溶解経時後

【0338】

表4に示す通り、本発明の請求項2の第2の乳剤においても感度を損なうこと

なく、潜像安定性を改良することができる。また塗設時の粒子凝集を防止することができ粒状性に優れた乳剤を提供できる。

【 0 3 3 9 】

実施例 4：請求項 3 の第 3 の乳剤と本発明の修飾ゼラチンの効果を示す。

【 0 3 4 0 】

(乳剤 EM-A 1 の調製)

(1 s t 液調製)

K B r を 0. 6 g、前記のゼラチン 4 を 1. 1 g 含む水溶液 1 3 0 0 m L を 3 5℃に保ち、攪拌した。

【 0 3 4 1 】

(添加 1)

A g - 1 水溶液 (1 0 0 m L 中に A g N O ₃ を 4. 9 g 含有する) 2 4 m L と、X - 1 水溶液 (1 0 0 m L 中に K B r を 4. 1 g 含有する) 2 4 m L、および G - 1 水溶液 (1 0 0 m L 中に前記の実施例 2 のゼラチン 4 を 1. 8 g 含有する) 2 4 m L をトリプルジェット法で、一定の流量で 3 0 秒間にわたり添加した。

【 0 3 4 2 】

その後、K B r 1. 3 g を添加し、温度を 7 5℃に昇温した。昇温後 1 2 分間の熟成工程を経た後、G - 2 水溶液 (1 0 0 m L 中に前記のゼラチン 3 を 1 2. 7 g 含有する) 3 0 0 m L を添加し、次いで、4, 5 - ジヒドロキシー - 1, 3 - ベンゼンジスルホン酸ジナトリウム一水和物を 8. 4 g、二酸化チオ尿素を 0. 0 0 2 g を 1 分間ずつ間隔をあけて順次添加した。

【 0 3 4 3 】

(添加 2)

次に、A g - 2 水溶液 (1 0 0 m L 中に A g N O ₃ を 2 2. 1 g 含有する) 1 5 7 m L と、X - 2 水溶液 (1 0 0 m L 中に K B r を 1 5. 5 g 含有する) をダブルジェット法で 1 4 分間にわたり添加した。この時、A g - 2 水溶液の添加は最終流量が初期流量の 3. 4 倍になるように流量加速を行い、X - 2 水溶液の添加は反応容器内のバルク乳剤溶液の p A g が 8. 3 を保つように行った。

【 0 3 4 4 】

(添加3)

次いで、A g - 3 水溶液 (1 0 0 m L 中に A g N O ₃ を 3 2 . 0 g 含有する) 3 2 9 m L と、X - 3 水溶液 (1 0 0 m L 中に K B r を 2 1 . 5 g、K I を 1 . 6 g 含有する) をダブルジェット法で 2 7 分間にわたり添加した。この時、A g - 3 水溶液の添加は最終流量が初期流量の 1 . 6 倍になるように流量加速を行い、X - 3 水溶液の添加は反応容器内のバルク乳剤溶液の p A g が 8 . 3 を保つように行った。

【 0 3 4 5 】

(添加4)

さらに、A g - 4 水溶液 (1 0 0 m L 中に A g N O ₃ を 3 2 . 0 g 含有する) 1 5 6 m L と、X - 4 水溶液 (1 0 0 m L 中に K B r を 2 2 . 4 g 含有する) をダブルジェット法で 1 7 分間にわたり添加した。この時、A g - 4 水溶液の添加は一定の流量で行い、X - 3 水溶液の添加は反応容器内のバルク乳剤溶液の p A g が 8 . 3 を保つように行った。

【 0 3 4 6 】

その後、ベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを 0 . 0 0 2 5 g、G - 3 水溶液 (1 0 0 m L 中に前記のゼラチン 1 を 1 2 . 0 g 含有する) 1 2 5 m L を、1 分間づつ間隔をあけて順次添加した。

【 0 3 4 7 】

次いで K B r 4 3 . 7 g を添加し反応容器内のバルク乳剤溶液の p A g を 9 . 0 0 にしてから、A g I 微粒子乳剤 (1 0 0 g 中に平均粒径 0 . 0 4 7 μ m の A g I 微粒子を 1 3 . 0 g 含有する) 7 3 . 9 g を添加した。

【 0 3 4 8 】

(添加5)

その 2 分後から、A g - 4 水溶液 2 4 9 m L と、X - 4 水溶液をダブルジェット法で添加した。この時 A g - 4 水溶液は一定の流量で 1 6 分間にわたって添加し、X - 4 水溶液は p A g を 9 . 1 0 に保つように添加した。

【 0 3 4 9 】

(添加6)

最初の5分間に、黄血塩水溶液をトータルの銀に対して 5×10^{-6} mol/molAg となるように定量で添加した。続いて10分間は、反応容器内のバルク乳剤溶液の pAg が 7.5 になるようにして添加を行った。

【0350】

その後、通常のプロキュレーション法により脱塩を行い、次いで、攪拌しながら水、NaOH、前記のゼラチン1を添加し、56℃で pH 5.8、pAg 8.9 になるように調整した。

【0351】

得られた粒子は、円相当径 $1.2 \mu\text{m}$ 、粒子厚み $0.20 \mu\text{m}$ 、AgI 含有量の平均値が 3.94 モル%、平行な主平面が (111) 面である平板状ハロゲン化銀粒子から成り、XPS で測定されたハロゲン化銀粒子表面の AgI 含有量は 2.1 モル%であった。また全粒子の円相当径の変動係数は 24 % であった。また、AgCl 含量が 0 モル%であった。

【0352】

(EM-A2 及び EM-A3) の調製

乳剤 EM-1 の粒子成長条件等を適当に変化させることにより、粒子厚みの異なる平板乳剤を調製した。粒子厚みは EM-A2 が $0.10 \mu\text{m}$ 、EM-A3 が $0.07 \mu\text{m}$ であった。粒子厚み以外は円相当径、AgI 含有量とも乳剤 EM-1 と同じである。

【0353】

(EM-A4 ~ EM-A6) の調製

乳剤 EM-A1 ないし EM-A3 調製中のゼラチン1を本発明の修飾ゼラチン1bに等量置き換える以外は同様にして各々 EM-A4 ~ EM-A6 を調製した。

【0354】

(平板粒子の透過型電子顕微鏡による観察)

EM-A1 ないし A6 は何れも平板粒子のフリンジ部に転位線が1粒子当たり10本以上観察された。

【0355】

(化学増感)

上記 EM-A 1 ないし EM-A 2 に対して前記増感色素 E x s - 1 及び下記増感色素 1、増感色素 2、増感色素 3、下記化合物 E x A - 4、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウムおよび N, N - ジメチルセレノ尿素を順次添加し最適に化学増感を施した後、前記の水溶性メルカプト化合物 E x A - 1 および前記実施例 3 の化合物 E x A - 3 を 4 : 1 の比率で合計でハロゲン化銀 1 モル当たり 3.6×10^{-4} モル添加することにより化学増感を終了させた。

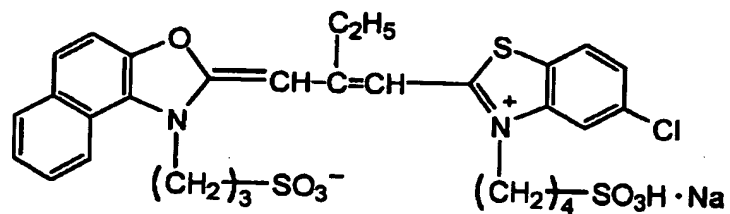
【 0 3 5 6 】

増感色素 1、増感色素 2、増感色素 3

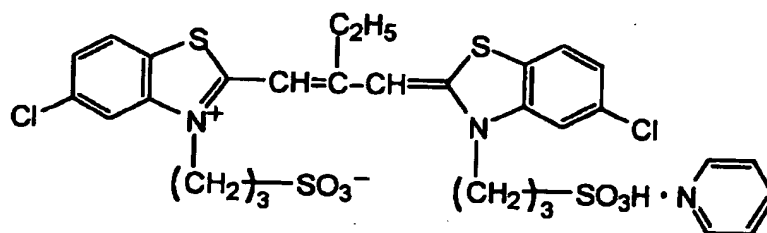
【 0 3 5 7 】

【化 13】

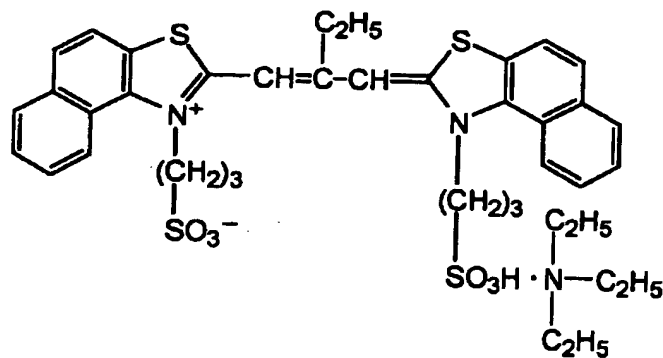
増感色素 1



増感色素 2



増感色素 3

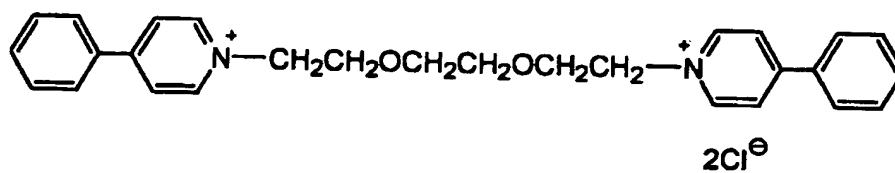


【0358】

化合物 Ex A-4

【0359】

【化 14】



【0360】

本実施例で使用する乳剤の特性を表5に示す。

【0361】

【表5】

表5

乳剤名	平均ヨード(モル%)	球相当径(μm)	アスペクト比	円相当径(μm)	粒子厚み(μm)	形状
Em-A1	3.94	0.76	6.0	1.2	0.20	平板
Em-B	5	0.8	12	1.6	0.13	平板
Em-C	4.7	0.51	7	0.85	0.12	平板
Em-D	3.9	0.37	2.7	0.4	0.15	平板
Em-E	5	0.92	14	2	0.14	平板
Em-F	5.5	0.8	12	1.6	0.13	平板
Em-G	4.7	0.51	7	0.85	0.12	平板
Em-H	3.7	0.49	3.2	0.58	0.18	平板
Em-I	2.8	0.29	1.2	0.27	0.23	平板
Em-J	5	0.8	12	1.6	0.13	平板
Em-K	3.7	0.47	3	0.53	0.18	平板
Em-L	5.5	1.4	9.8	2.6	0.27	平板
Em-M	8.8	0.64	5.2	0.85	0.16	平板
Em-N	3.7	0.37	4.6	0.55	0.12	平板
Em-O	1.8	0.19	-	-	-	立方体

【0362】

表5において、乳剤EM-A1以外の平板状粒子においても高圧電子顕微鏡を用いると、特開平3-237450号に記載されているような転位線が観察される。

【0363】

本実施例で使用する乳剤に用いる増感色素の種類及び添加量を表6および表7に示す。

【0364】

【表6】

表6

乳剂名	増感色素	添加量 (mg/mg銀)
EM-A1 ~EM-A6 (共通)	増感色素1	8.60×10^{-4}
	増感色素2	4.48×10^{-4}
	増感色素3	1.32×10^{-5}
EM-B	増感色素1	6.50×10^{-4}
	増感色素2	3.40×10^{-4}
	増感色素3	1.00×10^{-5}
EM-C	増感色素1	7.80×10^{-4}
	増感色素2	4.08×10^{-4}
	増感色素3	1.20×10^{-5}
EM-D	増感色素1	5.44×10^{-4}
	増感色素2	2.35×10^{-4}
	増感色素3	7.26×10^{-6}
EM-E	増感色素4	7.73×10^{-4}
	増感色素5	1.65×10^{-4}
	増感色素6	6.20×10^{-5}
EM-F	増感色素4	8.50×10^{-4}
	増感色素5	1.82×10^{-4}
	増感色素6	6.82×10^{-5}
EM-G	増感色素4	1.00×10^{-3}
	増感色素5	2.15×10^{-4}
	増感色素6	8.06×10^{-5}

【0365】

【表 7】

表 7 (表 6 のつづき)

乳剤名	増感色素	添加量 (mg/ml 銀)
EM-H	増感色素 4	6.52×10^{-4}
	増感色素 5	1.35×10^{-4}
	増感色素 6	2.48×10^{-5}
EM-I	増感色素 8	6.09×10^{-4}
	増感色素 13	1.26×10^{-4}
	増感色素 6	2.32×10^{-5}
EM-J	増感色素 7	7.65×10^{-4}
	増感色素 8	2.74×10^{-4}
EM-K	増感色素 4	6.27×10^{-4}
	増感色素 5	2.24×10^{-4}
EM-L	増感色素 9	1.42×10^{-4}
	増感色素 10	1.18×10^{-4}
	増感色素 11	1.03×10^{-5}
EM-M	増感色素 6	2.43×10^{-4}
	増感色素 7	2.43×10^{-4}
	増感色素 8	2.43×10^{-4}
EM-N	増感色素 6	3.28×10^{-4}
	増感色素 7	3.28×10^{-4}
	増感色素 8	3.28×10^{-4}
EM-O	増感色素 10	3.37×10^{-4}
	増感色素 11	3.37×10^{-4}
	増感色素 12	3.37×10^{-4}

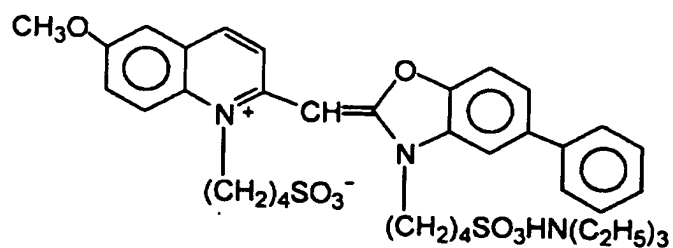
【0366】

増感色素 4、増感色素 5

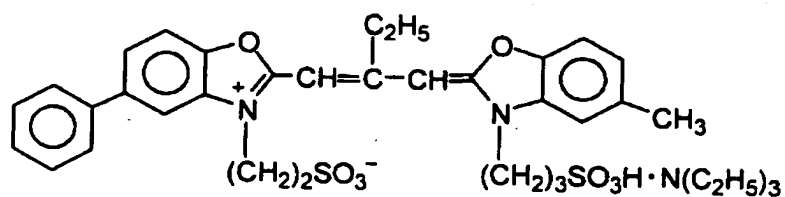
【0367】

【化 15】

増感色素 4



増感色素 5



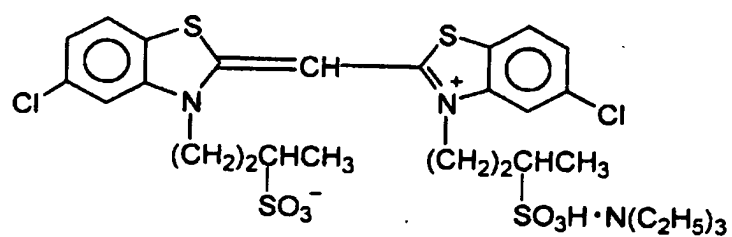
【0368】

増感色素 6、増感色素 7

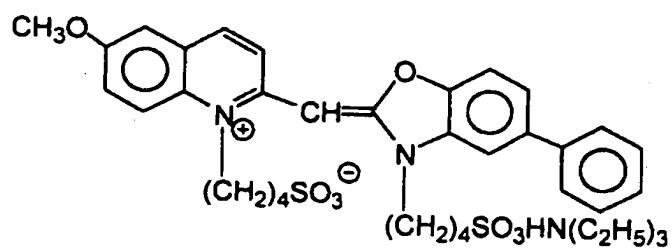
【0369】

【化 16】

増感色素 6



増感色素 7



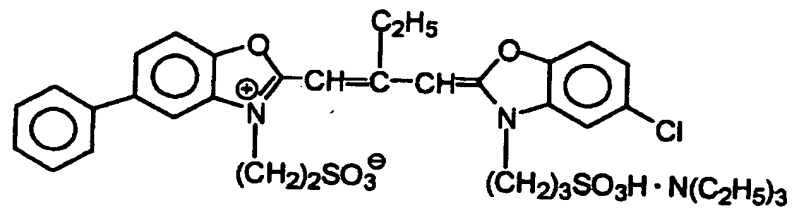
【0370】

増感色素 8、増感色素 9、増感色素 10

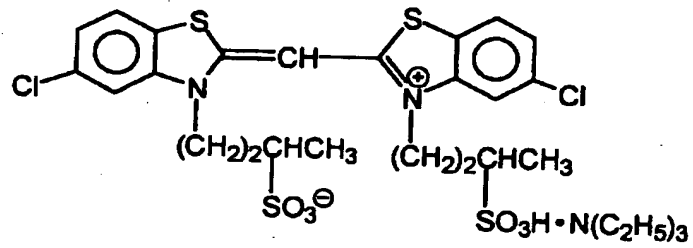
【0371】

【化 17】

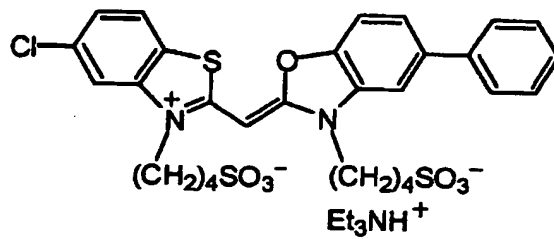
増感色素 8



増感色素 9



増感色素 10



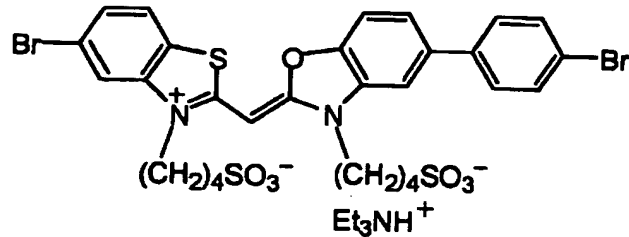
【0372】

増感色素 11、増感色素 12、増感色素 13

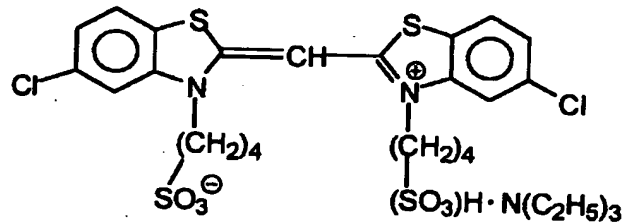
【0373】

【化 18】

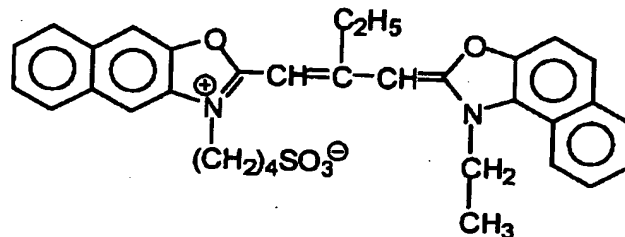
増感色素 11



増感色素 12



増感色素 13



【0374】

1) 支持体

本実施例で用いた支持体は、下記の方法により作製した。

【0375】

1) 第1層及び下塗り層

厚さ90 μ mのポリエチレンナフタレート支持体について、その各々の両面に、処理雰囲気圧力2.66 \times 10Pa、雰囲気気体中のH₂O分圧75%、放電周波数30kHz、出力2500W、処理強度0.5kV \cdot A \cdot 分/m²でグロー放電処理を施した。この支持体上に、第1層として下記組成の塗布液を特公昭58-4589号公報に記載のバー塗布法を用いて、5mL/m²の塗布量で塗

布した。

【0376】

導電性微粒子分散液 ($\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ 粒子濃度	50	質量部
10%の水分散液、1次粒子径0.005 μm の		
2次凝集体でその平均粒径が0.05 μm)		
ゼラチン	0.5	質量部
水	49	質量部
ポリグリセロールポリグリシジルエーテル	0.16	質量部
ポリ(重合度20)オキシエチレン	0.1	質量部
ソルビタンモノラウレート。		

【0377】

さらに、第1層を塗設後、直径20cmのステンレス巻芯に巻付けて、110℃(PEN支持体のTg:119℃)で48時間加熱処理し熱履歴させてアニール処理をした後、支持体をはさみ第1層側と反対側に乳剤用の下塗り層として下記組成の塗布液をバー塗布法を用いて、10mL/m²の塗布量で塗布した。

【0378】

ゼラチン	1.01	質量部
サリチル酸	0.30	質量部
レゾルシン	0.40	質量部
ポリ(重合度10)オキシエチレンノニルフェニルエーテル		
	0.11	質量部
水	3.53	質量部
メタノール	84.57	質量部
n-プロパノール	10.08	質量部。

【0379】

さらに、後述する第2、第3層を第1層の上に順に塗設し、最後に、後述する組成のカラーネガ感光材料を反対側に重層塗布することによりハロゲン化銀乳剤層付き透明磁気記録媒体を作製した。

【0380】

2) 第2層(透明磁気記録層)

(i) 磁性体の分散

Co被着 γ -Fe₂O₃磁性体(平均長軸長: 0.25 μ m、S_{BET}: 39m²/g、Hc: 6.56 $\times 10^4$ A/m、 σ_s : 77.1 Am²/kg、 σ_r : 37.4 Am²/kg) 1100質量部、水220質量部及びシランカップリング剤〔3-(ポリ(重合度10)オキシエチニル)オキシプロピル トリメトキシシラン〕165質量部を添加して、オープンニーダーで3時間良く混練した。この粗分散した粘性のある液を70℃で1昼夜乾燥し水を除去した後、110℃で1時間加熱処理し、表面処理をした磁気粒子を作製した。

【0381】

さらに以下の処方で、再びオープンニーダーにて4時間混練した。

【0382】

上記表面処理済み磁気粒子	855	g
ジアセチルセルロース	25.3	g
メチルエチルケトン	136.3	g
シクロヘキサノン	136.3	g

さらに、以下の処方で、サンドミル(1/4Gのサンドミル)にて2000rpm、4時間微細分散した。メディアは1mm Φ のガラスビーズを用いた。

【0383】

上記混練液	45	g
ジアセチルセルロース	23.7	g
メチルエチルケトン	127.7	g
シクロヘキサノン	127.7	g

さらに、以下の処方で、磁性体含有中間液を作製した。

【0384】

(ii) 磁性体含有中間液の作製

上記磁性体微細分散液	674	g
ジアセチルセルロース溶液	24280	g

(固形分4.34%、溶媒:メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=1/1)

シクロヘキサノン

4 6 g

これらを混合した後、ディスパーにて攪拌し、「磁性体含有中間液」を作製した。

【0385】

以下の処方で本発明の α -アルミナ研磨材分散液を作製した。

【0386】

(a) スミコランダムAA-1.5 (平均1次粒子径1.5 μ m, 比表面積1.3 m²/g)

粒子分散液の作製

スミコランダムAA-1.5 152 g

シランカップリング剤KBM903 (信越シリコン社製) 0.48 g

ジアセチルセルロース溶液 227.52 g

(固形分4.5%、溶媒:メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=1/1)

上記処方にて、セラミックコートしたサンドミル(1/4 Gのサンドミル)を用いて800 rpm、4時間微細分散した。メディアは1 mm Φ のジルコニアビーズを用いた。

【0387】

(b) コロイダルシリカ粒子分散液(微小粒子)

日産化学(株)製の「MEK-ST」を使用した。

【0388】

これは、メチルエチルケトンを分散媒とした、平均1次粒子径0.015 μ mのコロイダルシリカの分散液であり、固形分は30%である。

【0389】

(iii)第2層塗布液の作製

上記磁性体含有中間液 19053 g

ジアセチルセルロース溶液 264 g

(固形分4.5%、溶媒:メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=1/1)

コロイダルシリカ分散液「MEK-ST」[分散液b] 128 g

(固形分30%)

AA-1. 5分散液 [分散液 a]

12 g

ミリオネートMR-400(日本ポリウレタン(株)製) 希釈液 203 g
 (固形分20%、希釈溶剤:メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=1/1)

メチルエチルケトン

170 g

シクロヘキサノン

170 g

上記を混合・攪拌した塗布液をワイヤーバーにて、塗布量29.3 mL/m²になるように塗布した。乾燥は110℃で行った。乾燥後の磁性層としての厚みは1.0 μmだった。

【0390】

3) 第3層(高級脂肪酸エステル滑り剤含有層)

(i)滑り剤の分散原液の作製

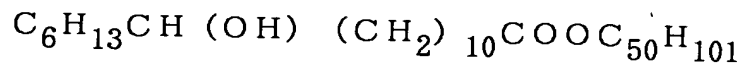
下記のア液を100℃加温溶解し、イ液に添加後、高圧ホモジナイザーで分散し、滑り剤の分散原液を作製した。

【0391】

ア液

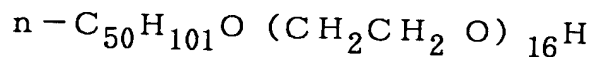
下記化合物

399 質量部



下記化合物

171 質量部



シクロヘキサノン

830 質量部。

【0392】

イ液

シクロヘキサノン

8600 質量部。

【0393】

(ii)球状無機粒子分散液の作製

以下の処方にて、球状無機粒子分散液 [c1] を作製した。

【0394】

イソプロピルアルコール

9.3.54 質量部

シランカップリング剤KBM903(信越シリコーン社製)

化合物 1-1 : $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$

5.53 質量部

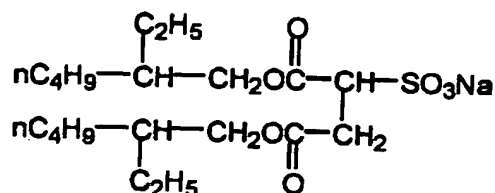
化合物 1-2

2.93 質量部

【0395】

【化19】

化合物 1-2



【0396】

シーホスタKEP50

88.00 質量部

(非晶質球状シリカ、平均粒子径 0.5 μm 、日本触媒(株)製)。

【0397】

上記処方にて10分間攪拌後、更に以下を追添する。

【0398】

ジアセトンアルコール

252.93 質量部

上記液を氷冷・攪拌しながら、超音波ホモジナイザー「SONIFIER450 (BRANSON(株)製)」を用いて3時間分散し、球状無機粒子分散液 c1 を完成させた。

【0399】

(iii) 球状有機高分子粒子分散液の作製

以下の処方にて、球状有機高分子粒子分散液 [c2] を作製した。

【0400】

XC99-A8808 (東芝シリコン(株)製、球状架橋ポリシロキサン粒子、平均粒径 0.9 μm)

60 質量部

メチルエチルケトン

120 質量部

シクロヘキサノン

120 質量部

(固形分 20%、溶媒：メチルエチルケトン／シクロヘキサノン＝1／1)

氷冷・攪拌しながら、超音波ホモジナイザー「SONIFIER450 (BRANSON (株) 製)」を用いて 2 時間分散し球状有機高分子粒子分散液 c 2 を完成させた。

【0401】

(iv) 第 3 層塗布液の作製

前述、滑り剤分散原液 542 g に下記を加え第 3 層塗布液とした。

【0402】

ジアセトンアルコール	5950	g
シクロヘキサノン	176	g
酢酸エチル	1700	g
上記シーホスタKEP50分散液 [c1]	53.1	g
上記球状有機高分子粒子分散液 [c2]	300	g
FC431	2.65	g

(3M (株) 製、固形分 50%、溶剤：酢酸エチル)

BYK310	5.3	g
--------	-----	---

(BYKケミジャパン (株) 製、固形分含量 25%)。

【0403】

上記第 3 層塗布液を第 2 層の上に 10.35 mL/m^2 の塗布量で塗布し、 110°C で乾燥後、更に 97°C で 3 分間後乾燥した。

【0404】

4) 感光層の塗設

次に、前記で得られたバック層の反対側に、下記の組成の各層を重層塗布し、カラーネガフィルムを作成した。

【0405】

(感光層の組成)

各層に使用する素材の主なものは下記のように分類されている；

E x C : シアンカプラー	UV : 紫外線吸収剤
E x M : マゼンタカプラー	HBS : 高沸点有機溶剤

E x Y : イエローカプラー

H : ゼラチン硬化剤

(具体的な化合物は以下の記載で、記号の次に数値が付けられ、後ろに化学式が挙げられている)。

【0406】

各成分に対応する数字は、 g/m^2 単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については銀換算の塗布量を示す。

【0407】

第1層 (第1ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	銀	0.122
0.07 μm のヨウ臭化銀乳剤	銀	0.01
ゼラチン		0.919
E x M-1		0.066
E x C-1		0.002
E x C-3		0.002
C p d-2		0.001
F-8		0.010
H B S-1		0.005
H B S-2		0.002。

【0408】

第2層 (第2ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	銀	0.055
ゼラチン		0.425
E x F-1		0.002
F-8		0.012
固体分散染料 E x F-7		0.120
H B S-1		0.074。

【0409】

第3層 (中間層)

E x C-2		0.050
---------	--	-------

C p d - 1	0. 090
ポリエチルアクリレートラテックス	0. 200
H B S - 1	0. 100
ゼラチン	0. 700。

【0410】

第4層（低感度赤感乳剤層）

EM-D	銀	0. 577
EM-C	銀	0. 347
E x C - 1		0. 188
E x C - 2		0. 011
E x C - 3		0. 075
E x C - 4		0. 121
E x C - 5		0. 010
E x C - 6		0. 007
E x C - 8		0. 050
E x C - 9		0. 020
C p d - 2		0. 025
C p d - 4		0. 025
H B S - 1		0. 114
H B S - 5		0. 038
ゼラチン		1. 474。

【0411】

第5層（中感度赤感乳剤層）

EM-B	銀	0. 435
EM-C	銀	0. 432
E x C - 1		0. 154
E x C - 2		0. 068
E x C - 3		0. 018
E x C - 4		0. 103

ExC-5	0.023
ExC-6	0.010
ExC-8	0.016
ExC-9	0.005
Cpd-2	0.036
Cpd-4	0.028
HBS-1	0.129
ゼラチン	1.086。

【0412】

第6層（高感度赤感乳剤層）

EM-A1	銀	1.112
ExC-1		0.175
ExC-3		0.038
ExC-6		0.029
ExC-8		0.112
ExC-9		0.020
Cpd-2		0.064
Cpd-4		0.033
HBS-1		0.329
HBS-2		0.120
ゼラチン		1.245。

【0413】

第7層（中間層）

Cpd-1	0.094
Cpd-6	0.369
固体分散染料ExF-4	0.030
HBS-1	0.049
ポリエチルアクリレートラテックス	0.088
ゼラチン	0.886。

【0414】

第8層（赤感層へ重層効果を与える層）

EM-J	銀	0. 293
EM-K	銀	0. 293
Cpd-4		0. 030
ExM-2		0. 120
ExM-3		0. 016
ExM-4		0. 026
ExY-1		0. 016
ExY-4		0. 036
ExC-7		0. 026
HBS-1		0. 090
HBS-3		0. 003
HBS-5		0. 030
ゼラチン		0. 610。

【0415】

第9層（低感度緑感乳剤層）

EM-H	銀	0. 329
EM-G	銀	0. 333
EM-I	銀	0. 088
ExM-2		0. 378
ExM-3		0. 047
ExY-1		0. 017
ExC-7		0. 007
HBS-1		0. 098
HBS-3		0. 010
HBS-4		0. 077
HBS-5		0. 548
Cpd-5		0. 010

ゼラチン

1. 470.

【0416】

第10層（中感度緑感乳剤層）

EM-F	銀	0. 457
ExM-2		0. 032
ExM-3		0. 029
ExM-4		0. 029
ExY-3		0. 007
ExC-6		0. 010
ExC-7		0. 012
ExC-8		0. 010
HBS-1		0. 065
HBS-3		0. 002
HBS-5		0. 020
Cpd-5		0. 004
ゼラチン		0. 446.

【0417】

第11層（高感度緑感乳剤層）

EM-E	銀	0. 794
ExC-6		0. 002
ExC-8		0. 010
ExM-1		0. 013
ExM-2		0. 011
ExM-3		0. 030
ExM-4		0. 017
ExY-3		0. 003
Cpd-3		0. 004
Cpd-4		0. 007
Cpd-5		0. 010

HBS-1	0.148
HBS-5	0.037
ポリエチルアクリレートラテックス	0.099
ゼラチン	0.939
第12層（イエローフィルター層）	
Cpd-1	0.094
固体分散染料ExF-2	0.150
固体分散染料ExF-5	0.010
油溶性染料ExF-6	0.010
HBS-1	0.049
ゼラチン	0.630。

【0418】

第13層（低感度青感乳剤層）

EM-O	銀	0.112
EM-M	銀	0.320
EM-N	銀	0.240
Exc-1		0.027
Exc-7		0.013
ExY-1		0.002
ExY-2		0.890
ExY-4		0.058
Cpd-2		0.100
Cpd-3		0.004
HBS-1		0.222
HBS-5		0.074
ゼラチン		2.058。

【0419】

第14層（高感度青感乳剤層）

EM-L	銀	0.714
------	---	-------

ExY-2	0.211
ExY-4	0.068
Cpd-2	0.075
Cpd-3	0.001
HBS-1	0.071
ゼラチン	0.678。

【0420】

第15層（第1保護層）

0.07 μ mのヨウ臭化銀乳剤	銀	0.301
UV-1		0.211
UV-2		0.132
UV-3		0.198
UV-4		0.026
F-18		0.009
S-1		0.086
HBS-1		0.175
HBS-4		0.050
ゼラチン		1.984。

【0421】

第16層（第2保護層）

H-1	0.400
B-1（直径1.7 μ m）	0.050
B-2（直径1.7 μ m）	0.150
B-3	0.050
S-1	0.200
ゼラチン	0.750。

【0422】

更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくするために、W-1ないしW-6、B-4ないしB-6、F-1

ないし F-19 及び、鉛塩、白金塩、イリジウム塩、ロジウム塩が含有されている。

【0423】

有機固体分散染料の分散物の調整

第12層の E x F-2 を次の方法で分散した。

【0424】

E x F-2 のウェットケーキ (17.6 質量%の水を含む) 2.800 kg

オクチルフェニルジエトキシメタンスルホン酸ナトリウム

(31 質量%水溶液) 0.376 kg

F-15 (7%水溶液) 0.011 kg

水 4.020 kg

計 7.210 kg。

【0425】

(NaOH で pH = 7.2 に調整)

上記組成のスラリーをディゾルバーで攪拌して粗分散した後、アジテータミル LMK-4 を用い、周速 10 m/s、吐出量 0.6 kg/min、0.3 mm 径のジルコニアビーズ充填率 80% で分散液の吸光度比が 0.29 になるまで分散し、固体微粒子分散物を得た。染料微粒子の平均粒径は 0.29 μ m であった。

【0426】

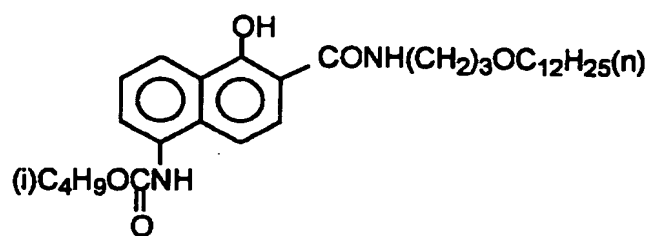
同様にして、E x F-4 および E x F-7 の固体分散物を得た。染料微粒子の平均粒径はそれぞれ、0.28 μ m、0.49 μ m であった。E x F-5 は欧州特許第 549,489 A の実施例 1 に記載の微小析出 (Microprecipitation) 分散方法により分散した。平均粒径は 0.06 μ m であった。

以下、各層に用いた化合物を示す。

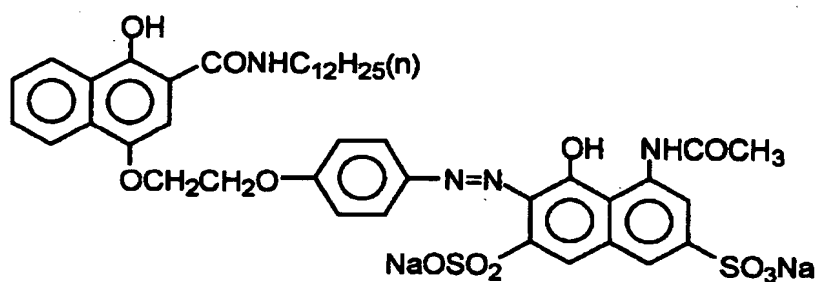
【0427】

【化 2 0】

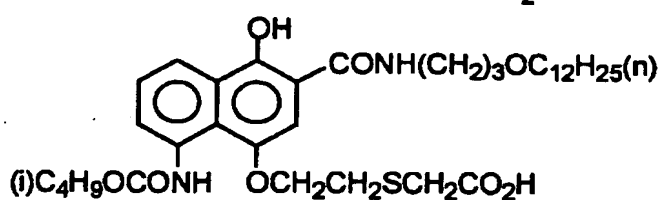
ExC-1



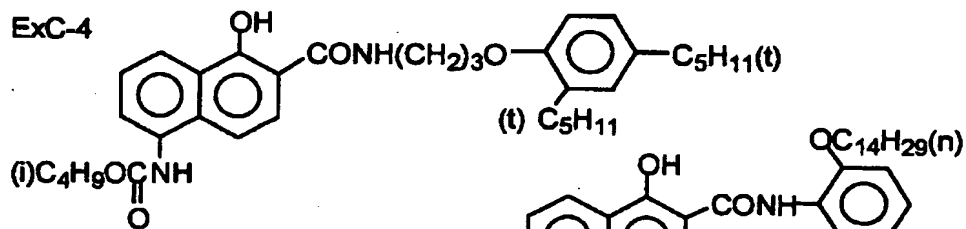
ExC-2



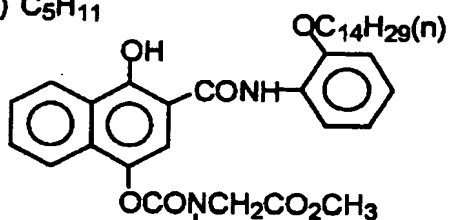
ExC-3



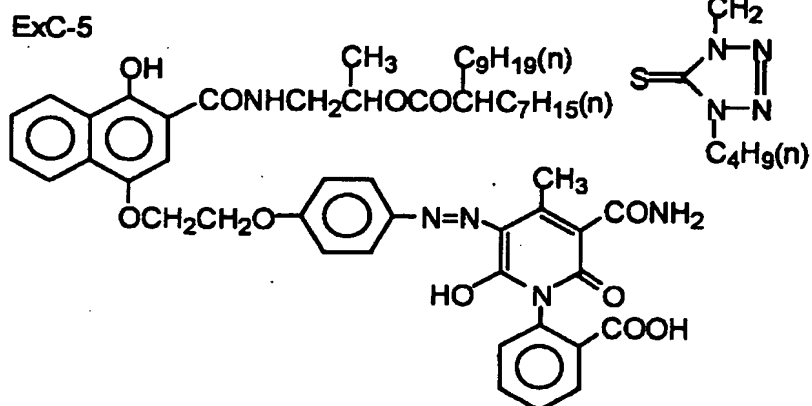
ExC-4



ExC-6



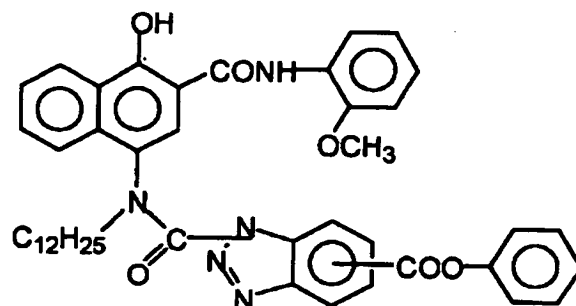
ExC-5



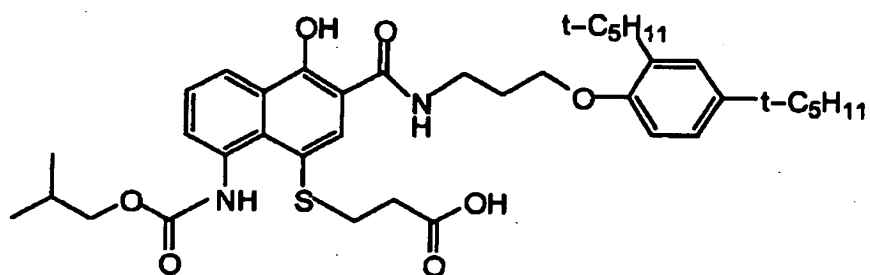
【0 4 2 8】

【化 21】

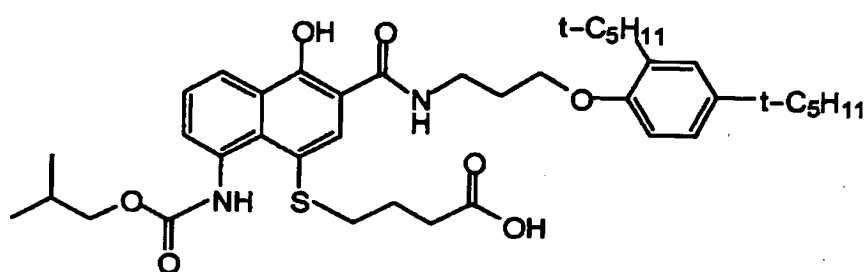
ExC-7



ExC-8

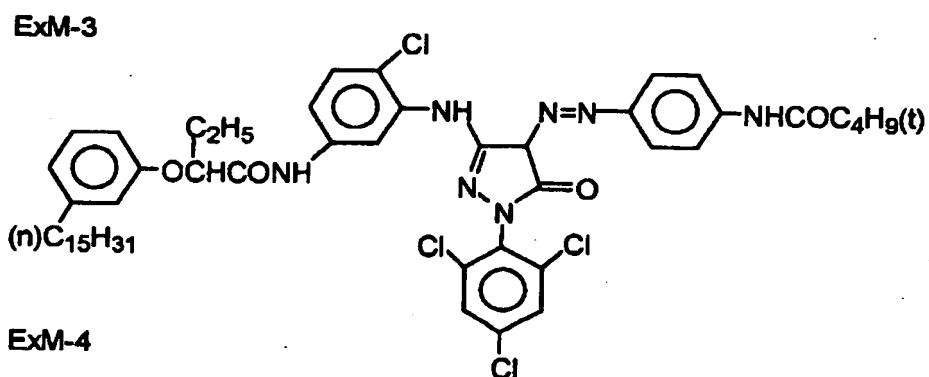
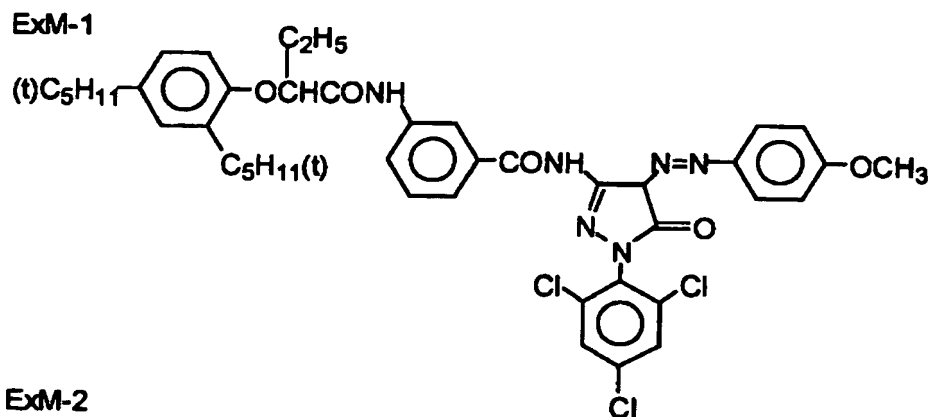


ExC-9



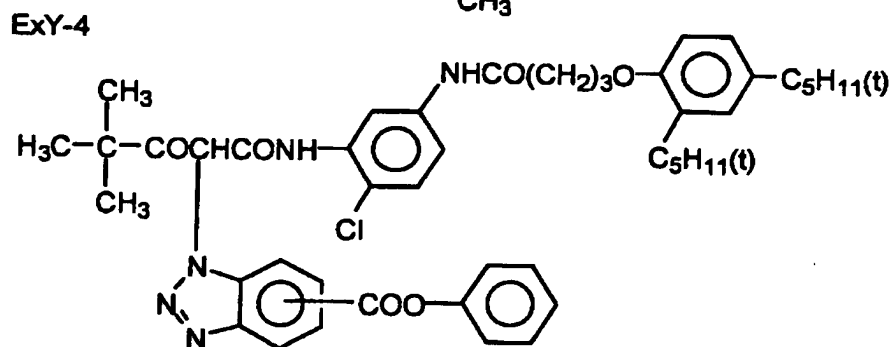
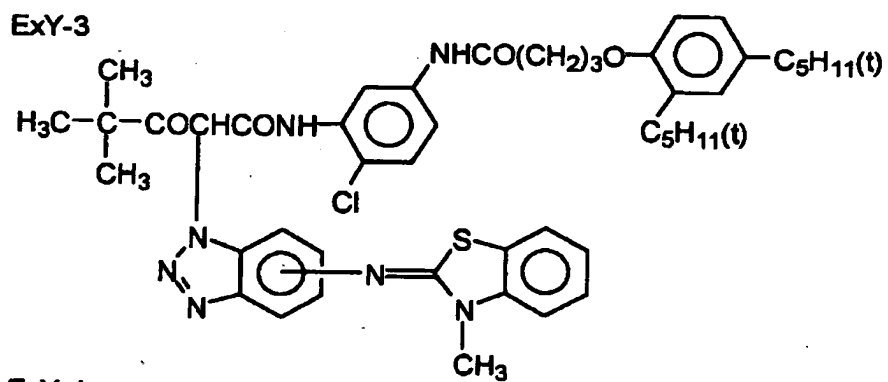
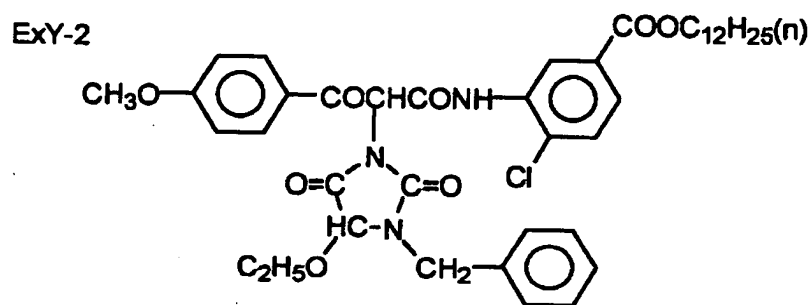
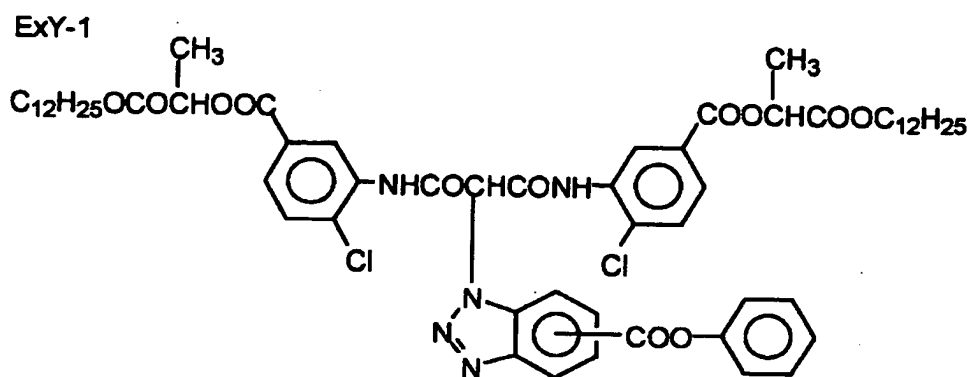
【0429】

【化 22】



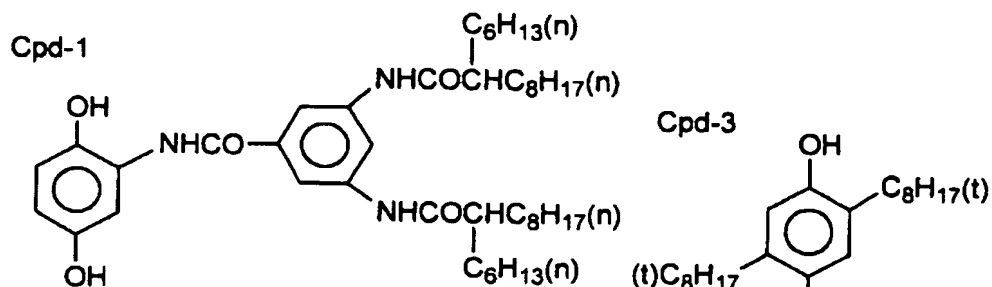
【0430】

【化 23】

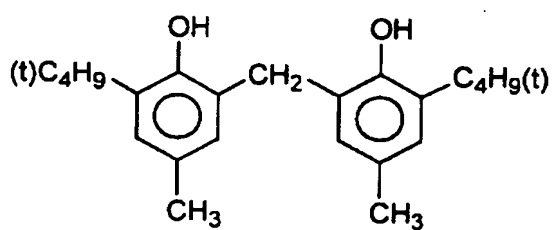


【0431】

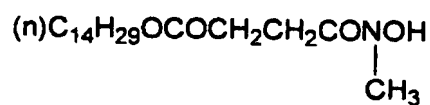
【化 2 4】



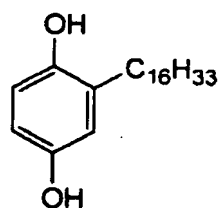
Cpd-2



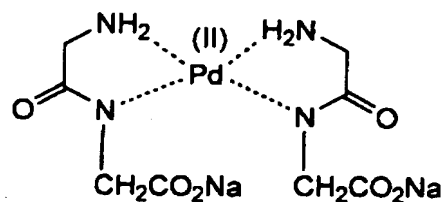
Cpd-4



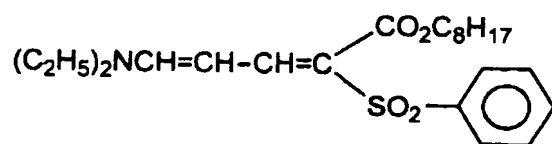
Cpd-5



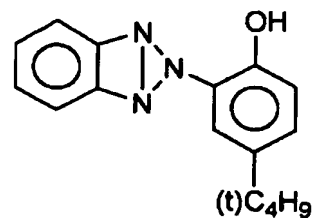
Cpd-6



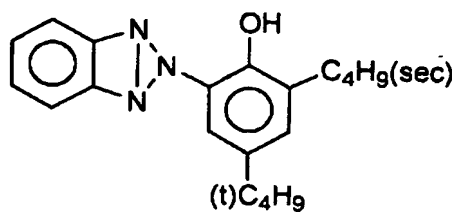
UV-1



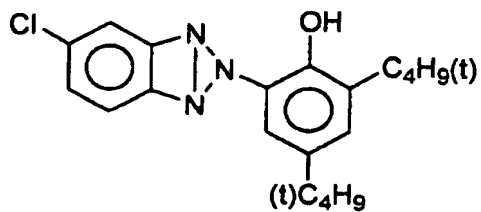
UV-2



UV-3



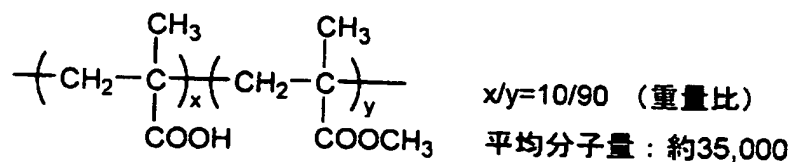
UV-4



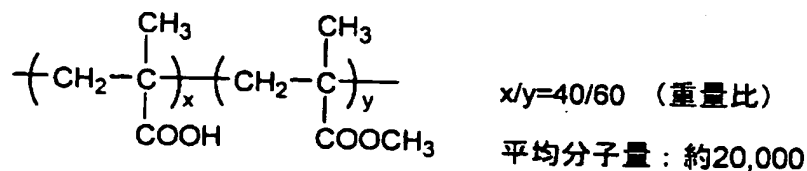
【0 4 3 2】

【化 25】

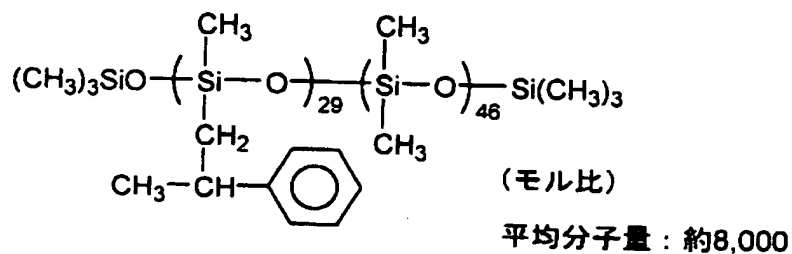
B-1



B-2

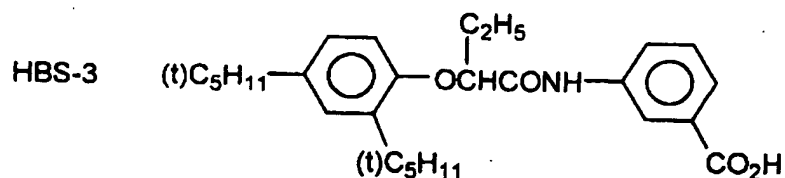


B-3



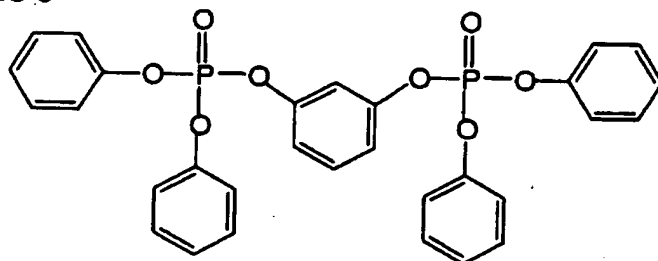
HBS-1 トリクレジルホスフェート

HBS-2 ジー n - ブチルフタレート

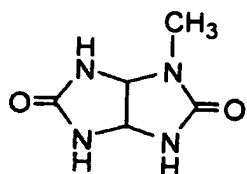


HBS-4 トリ (2-エチルヘキシル) ホスフェート

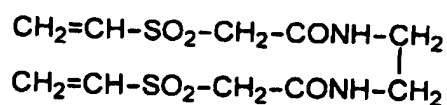
HBS-5



S-1



H-1



【0433】

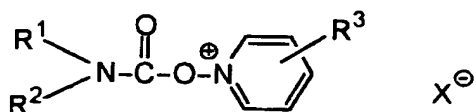
【0081】

11. 下記一般式 (H-IV) で示される化合物。

【0082】

【化9】

(H-IV)



【0083】

R¹、R²、R³およびX⁻の定義は一般式 (H-III) における定義と全く同様であり、これらの化合物はベルギー特許第 825, 726 号に詳しい。

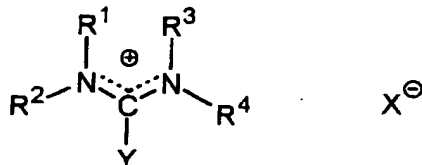
【0084】

12. アミジニウム塩系化合物；下記一般式 (H-V) で示される化合物。

【0085】

【化10】

(H-V)



【0086】

R¹、R²、R³およびR⁴は炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアラルキル基、または炭素数6～20のアリール基であり、それぞれ同じであっても異なってもよい。Yは一般式 (H-V) で表わされる化合物が求核試薬と反応した際に脱離し得る基を表わし、好ましい例としてハロゲン原子、スルホニルオキシ基、1-ピリジニウム基等が挙げられる。X⁻は陰イオンを表わす。一般式 (H-V) で表わされるアミジニウム塩系硬膜剤については特開昭60-225148号に詳細な記述がある。

【0087】

13. カルボジイミド系化合物；下記一般式 (H-VI) で示される化合物。

【 0 0 8 8 】

【 化 1 1 】

(H-VI)



【 0 0 8 9 】

式中、 R^1 は炭素数1～10のアルキル基（例えばメチル基、エチル基など）、炭素数5～8のシクロアルキル基、炭素数3～10のアルコキシアルキル基、または炭素数7～15のアラルキル基を表わす。 R^2 は R^1 に定義された基を表わす。これらのカルボジイミド系硬膜剤については、特開昭51-126125号、同52-48311号に詳しい。

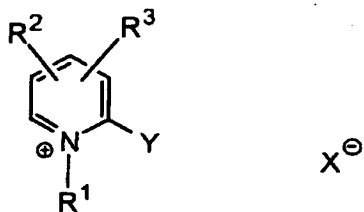
【 0 0 9 0 】

14. リジニウム塩基系化合物；下記一般式（H-VII）で示される化合物。

【 0 0 9 1 】

【 化 1 2 】

(H-VII)



【 0 0 9 2 】

式中、 R^1 は炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～15のアリール基、または炭素数7～15のアラルキル基を表わす。これらの基は置換されてもよい。 R^2 、 R^3 は水素原子、ハロゲン原子、アシルアミド基、ニトロ基、カルバモイル基、ウレイド基、アルコキシ基、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基などの置換基を表わし、それぞれ同じであっても異なってもよい。また R^2 と R^3 が結合してピリジニウム環骨格と共に縮合環を形成することも好ましい。Yは一般式（H-VII）で表わされる化合物が求核試薬と反応した際に脱離し得る基を表わす。 X^- は陰イオンを表わす。これらのピリジニウム塩基硬膜剤については、特公昭58-50699号、特開昭57-44140号、同57-46

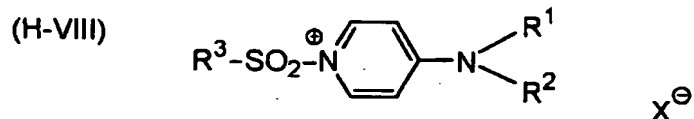
538号に詳細な記載がある。

【0093】

15.ピリジニウム塩系化合物；下記一般式（H-VIII）で示される化合物。

【0094】

【化13】



【0095】

式中、 R^1 、 R^2 の定義は一般式（H-III）における R^1 、 R^2 の定義と全く同様であり、 R^3 は炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～15のアリール基または炭素数7～15のアラルキル基を表わす。 X^- は陰イオンを表わす。一般式（H-VIII）で表わされるピリジニウム塩系硬膜剤については特開昭52-54427号に詳しく記載されている。

【0096】

本発明で用いられ得る硬膜剤としては前記の一般式（H-I）～一般式（H-VIII）で表わされる化合物の他にも、特開昭50-38540号、同52-93470号、同56-43353号、同58-113929号、米国特許第3,321,313号に記載された化合物等も好ましい。

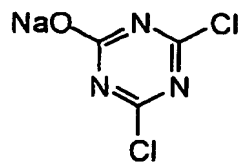
【0097】

以下に本発明に使用される化合物の具体的な例を分類してあげるが、本発明はこれに限定されるものではない。

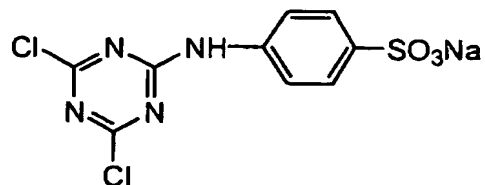
【0098】

【化 14】

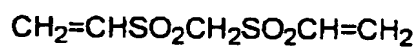
(H-I-1)



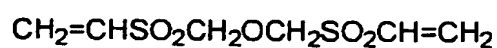
(H-I-2)



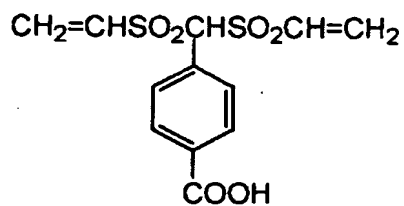
(H-II-1)



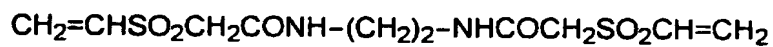
(H-II-2)



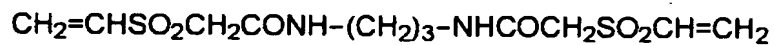
(H-II-3)



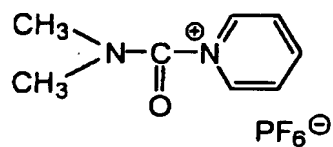
(H-II-4)



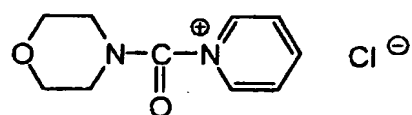
(H-II-5)



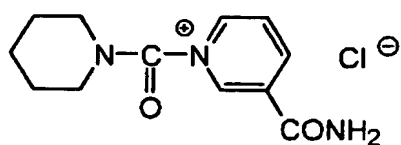
(H-III-1)



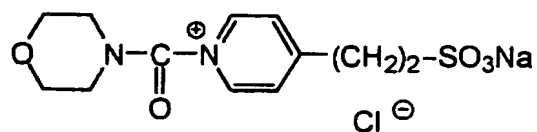
(H-III-2)



(H-III-3)



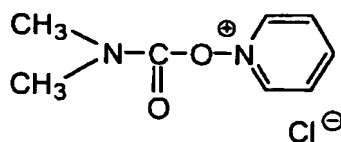
(H-III-4)



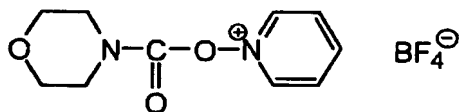
【0099】

【化 15】

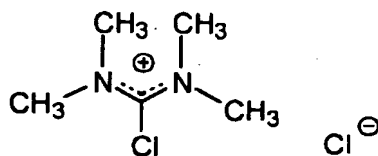
(H-IV-1)



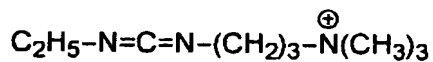
(H-IV-2)



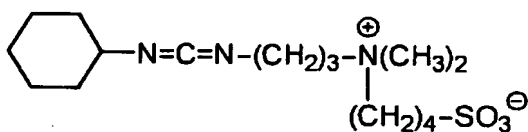
(H-V-1)



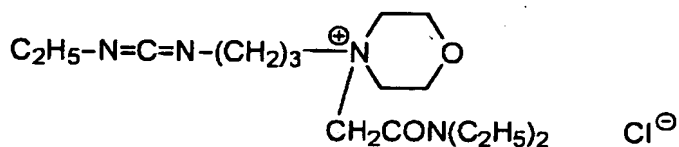
(H-VI-1)



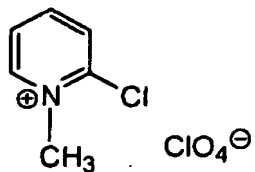
(H-VI-2)



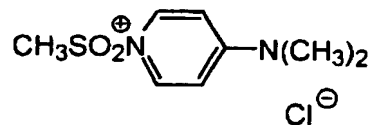
(H-VI-3)



(H-VII-1)



(H-VIII-1)



【0100】

本発明の乳剤に用いられる高分子量のゼラチンの製造においては、これまであ

げてきた架橋剤をゼラチン溶液に添加して、ゼラチン分子間架橋を起こさせる。その際の条件は、各架橋剤によって異なっているが、一定の反応温度と反応時間を設定してGPC法によってゼラチンの分子量分布を測定する事によって、反応条件を決定する事ができる。その際、ゼラチン溶液の粘度測定する事で架橋の進行を追跡する事ができる。添加された架橋剤は全部を反応させる事が望ましいが、未反応で残った場合は、架橋反応後ゼラチン溶液の限外濾過などにより残存した架橋剤を除去する事ができる。本発明のゼラチンの分子量分布は、架橋剤の添加量や架橋反応の温度、時間、pH等の架橋反応の条件を調節することにより制御できる。

【0101】

本発明の高分子量のゼラチンとしては、上記の架橋剤いずれか1種または2種以上を組み合わせで架橋されたゼラチンを好ましく用いることができる。一般式(H-I)で表されるs-トリアジン系化合物、一般式(H-II)で表されるビニルスルホン系化合物、一般式(H-III)で表されるカルバモイルアンモニウム塩または一般式(H-VI)で表されるカルボジイミド系化合物を用いて架橋されたゼラチンが好ましい。特に、写真性能への影響が少ない点で一般式(H-II)で表されるビニルスルホン系化合物が好ましい。

【0102】

本発明の高分子量のゼラチンの製造に用いる元ゼラチンとしては、アルカリ処理ゼラチン、酸処理ゼラチンのいずれも使用可能だが、写真性能に悪影響を及ぼす不純物含量が少ない点でアルカリ処理ゼラチンがより好ましい。特に不純物イオンや不純物を除去する脱イオン処理や限外濾過処理を施したアルカリ処理ゼラチンを用いることが好ましい。また、本発明において好ましく用いられる架橋されたゼラチンの元ゼラチンとしても、アルカリ処理ゼラチンが好ましい。

【0103】

米国特許第5,318,889号では、酸処理ゼラチンをビニルスルホン化合物で架橋することにより高分子量化したゼラチンが開示されている。該特許で開示されたゼラチンは、本発明のゼラチンの分子量分布には及ばないものであったが、酸処理ゼラチンの場合には高分子量成分を本発明のゼラチンと同等まで増加

させた場合でも、写真感度を低下させるなど写真性能上の欠点のあることが明らかになっている。

【0104】

本発明では（B）メルカプト基を有する含窒素芳香族環を含み、ゼラチン中の反応性基と共有結合を形成しうる化合物、を用いてゼラチンを修飾する。含窒素芳香族環とは、具体的には単環または縮環の含窒素芳香族ヘテロ環であり、好ましくは5ないし7員の含窒素芳香族ヘテロ環であり、より好ましくは5ないし6員の含窒素芳香族ヘテロ環であり、例えば、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、セレナゾール、ベンズトリアゾール、ベンズチアゾール、ベンズオキサゾール、ベンズセレナゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、ナフトチアゾール、ナフトオキサゾール、アザベンズイミダゾール、プリン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、トリアザインデン、テトラザインデン等があげられ、更に好ましくは、5員の含窒素芳香族ヘテロ環であり、具体的にはイミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンズトリアゾール、ベンズチアゾール、ベンズオキサゾール、チアジアゾール、オキサジアゾールが好ましく、特に好ましくは、トリアゾール、テトラゾールであり、最も好ましくはテトラゾールである。ゼラチン中の反応性基と共有結合を形成しうる化合物とは具体的には、ゼラチン又はゼラチン誘導体中に含まれる反応性基（例えば、アミノ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、メルカプト基などが挙げられる）と共有結合を形成し得る基を有する化合物であり、該共有結合を形成し得る基には、前記反応性基と直接反応する基のみならず、縮合剤を用いて活性化した後反応する基も含まれる。このような共有結合を形成し得る基の具体例については後述する。

【0105】

本発明の修飾ゼラチンでは、ゼラチン中における、ゼラチン中の反応性基と共有結合を形成しうる化合物の導入量がゼラチン100g当たり 1.0×10^{-6} モル以上 2.0×10^{-3} モル以下であり、好ましくは 1.0×10^{-6} モル以上 1.5×10^{-3} モル以下であり、より好ましくは 1.0×10^{-6} モル以上

1. 0×10^{-3} モル以下である。上記化合物の導入量を上記範囲に限定することにより、ハロゲン化銀写真感光材料の感度を低下せずに、かぶり濃度の上昇を抑制することができ、さらに乳剤の溶解経時後のハロゲン化銀粒子の凝集抑制効果を発揮することにより、塗設における写真性能の悪化が改良され、製造適性に優れたハロゲン化銀乳剤を調製することが可能になる。

【0106】

本発明の修飾ゼラチンは好ましくは、上記した一般式 (I) で表される。以下、一般式 (I) について詳しく説明する。

【0107】

一般式 (I) において、Gelはゼラチンを表す。ゼラチンの種類は本明細書中上記した通りである。ゼラチンは、ゼラチン中の化学反応性基が残存していれば、ゼラチンが一般式 (I) の修飾基以外の他の官能基で修飾されていてもよい。例えばビスー（ビニルスルホニル）化合物またはカルボキシル基を活性化し、ゼラチンを架橋し得る化合物を用いて製造された水可溶性鎖延長ゼラチン、フタル化ゼラチン、コハク化ゼラチン、トリメリット化ゼラチン、ピロメリット化ゼラチン、酵素処理低分子量ゼラチン（分子量2000～10万）等が挙げられ、これらを2種類以上混合してもよい。

【0108】

L^1 はゼラチン中に存在する反応性基のうち、 $-C(=O)O-$ 、 $-NH-$ 、 $-N=$ 、 $-N<$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-C(=NH_2^+)NH-$ 又は $-NH-C(=NH)NH-$ から選ばれる基を表し、具体的にはゼラチン分子中に含まれる化学反応性基として、リジン、ヒドロキシリジンまたはオルニチン残基の側鎖のアミノ基、グルタミン酸やアスパラギン酸残基の側鎖のカルボキシル基、セリン、スレオニン、ヒドロキシリジンまたはヒドロキシプロリン残基側鎖のヒドロキシル基、システイン残基側鎖のメルカプト基、チロシン残基側鎖のフェノール性水酸基、ヒスチジン残基側鎖のイミダゾール基、アルギニン残基側鎖のグアニジル基、ポリペプチドの末端にあるアミノ酸のアミノ基、カルボキシル基等に由来するものが挙げられる。 L^1 として好ましくは $-NH-$ 、 $-N=$ 、 $-O-$ であり、より好ましくは $-NH-$ 、 $-N=$ であり、最も好ましくは $-NH-$ である

【 0 1 0 9 】

L^2 は 2 価または 3 価の連結基を表し、好ましくは炭素数 1 ~ 2 0 の 2 価の連結基を表す。 L^1 が $-N=$ である場合、 L^2 は 3 価の連結基であり、 L^1 との連結部分が例えば $=CH-$ となる。

【 0 1 1 0 】

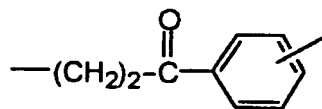
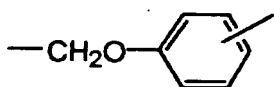
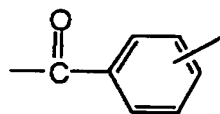
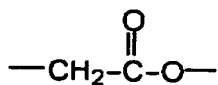
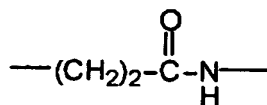
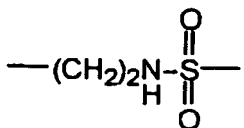
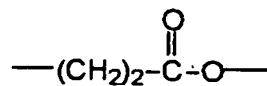
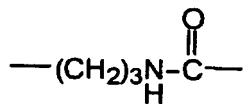
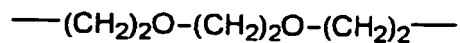
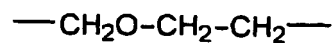
L^2 が表す 2 価の連結基の具体例としては、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキレン基（例えばメチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、キシリレンなど）、炭素数 6 ~ 2 0 のアリーレン基（例えばフェニレン、ナフチレンなど）、カルボニル基、スルホン基、スルホキシド基、エーテル基、エステル基、またはアミド基を単独あるいは 2 つ以上を組み合わせ得られる基が挙げられる。

【 0 1 1 1 】

L^2 として好ましくは炭素数 1 ~ 1 2 のアルキレン基、炭素数 6 ~ 1 2 のアリーレン基、カルボニル基、スルホン基、スルホキシド基、エーテル基、エステル基、またはアミド基を単独あるいは 2 つ以上を組み合わせ得られる基であり、具体例を以下に示す。

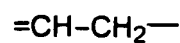
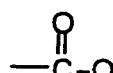
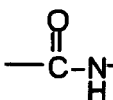
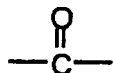
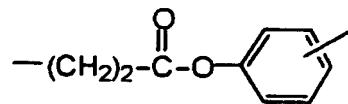
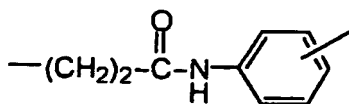
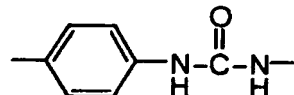
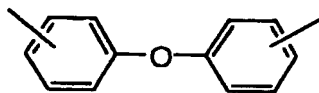
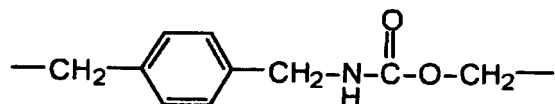
【 0 1 1 2 】

【化 1 6】



【0 1 1 3】

【化 1 7】



【0 1 1 4】

これらは、 L^1 に対して左右いずれの向きで結合してもよいが、左側が L_1 と結合するのが好ましい。

【0 1 1 5】

L^2 は可能な場合には更に置換基を有していてもよく、置換基としては例えばアルキル基（好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～12、特に好ましくは炭素数 1～8 であり、例えばメチル、エチル、i s o - プロピル、t e r t - ブチル、n - オクチル、n - デシル、n - ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。）、アルケニル基（好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～12、特に好ましくは炭素数 2～8 であり、例えばビニル、アリル、2 - ブテニル、3 - ペンテニルなどが挙げられる。）、アルキニル基（好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～12、特に好ましくは炭素数 2～8 であり、例えばプロパルギル、3 - ペンチニルなどが挙げられる。）、アリール基（好ましくは炭素数 6～30、より好ましくは炭素数 6～20、特に好ましくは炭素数 6～12 であり、例えばフェニル、p - メチルフェニル、ナフチルなどが挙げられる。）、置換又は未置換のアミノ基（好ましくは炭素数 0～20、より好ましくは炭素数 0～10、特に好ましくは炭素数 0～6 であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノなどが挙げられる。）、アルコキシ基（好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～12、特に好ましくは炭素数 1～8 であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシなどが挙げられる。）、アリールオキシ基（好ましくは炭素数 6～20、より好ましくは炭素数 6～16、特に好ましくは炭素数 6～12 であり、例えばフェニルオキシ、2 - ナフチルオキシなどが挙げられる。）、アシル基（好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～16、特に好ましくは炭素数 1～12 であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイルなどが挙げられる。）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～16、特に好ましくは炭素数 2～12 であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどが挙げられる。）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素数 7～20、より好ましくは炭素数 7～16、特に好ましくは炭素数 7～10 であり、例

えばフェニルオキシカルボニルなどが挙げられる。)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシなどが挙げられる。)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~16、特に好ましくは炭素数7~12であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは炭素数0~16、特に好ましくは炭素数0~12であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~20、より好ましくは炭素数6~16、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。)、スルホニル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメシル、トシルなどが挙げられる。)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12

であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる。)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは1~12であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、ピペリジル、モルホリノ、ベンゾオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリルなどが挙げられる。)、シリル基(好ましくは、炭素数3~40、より好ましくは炭素数3~30、特に好ましくは、炭素数3~24であり、例えば、トリメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる)などが挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよい。また、置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。また、可能な場合には互いに連結して環を形成してもよい。

nは1あるいは2の整数を表し、好ましくは1である。

【0116】

Zは、含窒素芳香族ヘテロ環基を表し、具体的には単環または縮環の含窒素芳香族ヘテロ環を表し、好ましくは5ないし7員の含窒素芳香族ヘテロ環であり、より好ましくは5ないし6員の含窒素芳香族ヘテロ環であり、例えば、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、セレナゾール、ベンズトリアゾール、ベンズチアゾール、ベンズオキサゾール、ベンズセレナゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、ナフトチアゾール、ナフトオキサゾール、アザベンズイミダゾール、プリン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、トリアザインデン、テトラザインデン等があげられ、更に好ましくは、5員の含窒素芳香族ヘテロ環であり、具体的にはイミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンズトリアゾール、ベンズチアゾール、ベンズオキサゾール、チアジアゾール、オキサジアゾールが好ましく、特に好ましくは、トリアゾール、テト

ラゾールであり、最も好ましくはテトラゾールである。

【0117】

Zで表される含窒素芳香族ヘテロ環は可能な場合には更に置換基を有してもよく、置換基としては一般式(I)の L^2 の置換基として挙げたものが適用できる。

【0118】

一般式(I)中における、 $-L^2-Z-SH$ で表される修飾基の導入量は乾燥したゼラチン100gに対して 1.0×10^{-6} モル以上 2.0×10^{-3} モル以下であり、好ましくは 1.0×10^{-6} モル以上 1.5×10^{-3} モル以下であり、より好ましくは 1.0×10^{-6} モル以上 1.0×10^{-3} モル以下である。この範囲とすることにより、ハロゲン化銀写真感光材料の感度を低下せずに、かぶり濃度の上昇を抑制することができ、さらに乳剤の溶解経時後のハロゲン化銀粒子の凝集抑制効果を発揮することにより、塗設における写真性能の悪化が改良され、製造適性に優れたハロゲン化銀乳剤を調製することが可能になる。

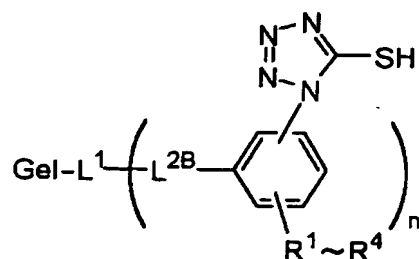
【0119】

一般式(I)で表される修飾ゼラチンの中でも、下記の一般式(II)で表される修飾ゼラチンはより好ましい。

【0120】

【化18】

一般式(II)



【0121】

一般式(II)において、Gel、 L^1 およびnはそれぞれ一般式(I)におけるそれらと同義であり、また、好ましい範囲も同様である。

【0122】

一般式 (II) において、 L^{2B} は 2 価または 3 価の連結基を表し、好ましくは炭素数 1 ~ 1 4 の 2 価の連結基を表わす。具体的には炭素数 1 ~ 1 4 のアルキレン基 (例えばメチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、キシリレンなど)、炭素数 6 ~ 1 4 のアリーレン基 (例えばフェニレン、ナフチレンなど)、カルボニル基、スルホン基、スルホキシド基、エーテル基、エステル基、またはアミド基を単独あるいは 2 つ以上を組み合わせ得られる基である。 L^{2B} として好ましくは炭素数 1 ~ 1 2 のアルキレン基、炭素数 6 ~ 1 2 のアリーレン基、カルボニル基、スルホン基、スルホキシド基、エーテル基、エステル基、またはアミド基を単独あるいは 2 つ以上を組み合わせ得られる基である。具体的には、先の L^2 で例示した基が挙げられる。

【 0 1 2 3 】

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に水素原子あるいは置換基を表し、置換基としては一般式 (I) における L^2 の置換基として挙げたものが適用できる。

【 0 1 2 4 】

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 として好ましくはアルキル基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、ヒドロキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、カルボキシル基、ニトロ基、水素原子であり、より好ましくはアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、水素原子であり、更に好ましくは水素原子である。

【 0 1 2 5 】

一般式 (II) において、括弧内に表される修飾基の導入量は乾燥ゼラチン 1 0 0 g に対して 1.0×10^{-6} モル以上 2.0×10^{-3} モル以下であり、好ましくは 1.0×10^{-6} モル以上 1.5×10^{-3} モル以下であり、より好ましくは 1.0×10^{-6} 以上 1.0×10^{-3} モル以下である。この範囲とすることにより、ハロゲン化銀写真感光材料の感度を低下せずに、かぶり濃度の上昇を抑制することができ、さらに乳剤の溶解経時後のハロゲン化銀粒子の凝集抑制効果を発揮することにより、塗設における写真性能の悪化が改良され、製造適性に優れたハロゲン化銀乳剤を調製することが可能になる。

【 0 1 2 6 】

次に、本発明の修飾ゼラチン（好ましくは、一般式（I）又は（II）で表される修飾ゼラチン）の一般的合成法の一例を示すが、これらに限定されるものではない。

【 0 1 2 7 】

<本発明の修飾ゼラチンの一般的合成法>

本発明の修飾ゼラチンは、ゼラチンあるいはゼラチン誘導体中に含まれる反応性基（例えば、アミノ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、メルカプト基などが挙げられる。）と、それらと共有結合を形成する基を有する化合物を水、あるいは水を含む有機溶媒中で反応させることによって合成することができる。

【 0 1 2 8 】

反応温度としては、30～80℃が好ましく、より好ましくは30～70℃であり、更に好ましくは40～70℃であり、特に好ましくは45～65℃である。

【 0 1 2 9 】

反応pH値としては5.0～11.0が好ましく、より好ましくは5.0～10.0であり、更に好ましくは6.0～9.0であり、特に好ましくは、6.5～8.5である。

【 0 1 3 0 】

反応溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、アセトニトリル、アセトンなどに水を混合したもの、または水が好ましい。

【 0 1 3 1 】

反応溶媒中のゼラチン固形分濃度としては、0.1～40質量%が好ましく、より好ましくは0.5～30質量%であり、更に好ましくは3～30質量%であり、特に好ましくは、5～30質量%である。

【 0 1 3 2 】

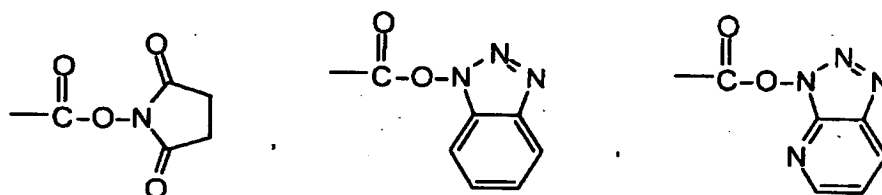
ゼラチン中に含まれる反応性基と共有結合を形成することができる基としては、特開昭51-117619号、T. H. James「THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS 第4版」マクミラン出版、ニューヨーク、2章III節（197

7年)、A. G. Ward、A. Courts、「The Science and Technology of Gelatin」第7章Academic Press (1977年)の記載を参考にすることができる。

【0133】

ゼラチン中に含まれる反応性基と共有結合を形成することができる基として、具体的にはアルデヒド基、アセタール基、エポキシ基、イソシアネート基、活性ハロゲン基 (例えばハロゲノメチレンカルボニル基、ハロゲノメチレンカルボニルオキシ基、ハロゲノメチレンカルボンアミド基、ハロゲノメチレンスルホニル基、ハロゲノメチレンスルホンアミド基、ジハロゲノ-S-トリアジン基などがある。)、活性エステル (例えば下記)、

【化19】



【0134】

エチレンイミノ基、活性オレフィン基 (例えばビニルスルホニル基、ビニルスルホンアミド基、ビニルカルボニル基、ビニルカルボンアミド基、ビニルカルボニルオキシ基などがある。)、酸ハライド (例えばカルボン酸クロリド、スルホン酸クロリドなどがある。)、スルホン酸エステル、酸無水物 (例えば、コハク酸無水物、フタル酸無水物などがある。)、イソチオシアネート基、カルボン酸を縮合剤で活性化したもの、スルホン酸を縮合剤で活性化したもの、リン酸を縮合剤で活性化したもの等が挙げられる。

【0135】

カルボン酸、スルホン酸およびリン酸等を活性化する縮合剤としては、カルボジイミド (例えばN, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC)、N, N'-ジイソプロピルカルボジイミド、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩 (WSC)、N-シクロヘキシル-N'-[2-(N-メチル-ピペリジニオエチル)カルボジイミド・メソ-p-トルエンスルホン酸] 等がある。)、カルボニルジイミダゾール、スルホニルクロライド (例えばトリイソ

プロピルベンゼンスルホニルクロライドなどがある。)、蟻酸クロライド(例えば、クロロ蟻酸イソブチル、クロロ蟻酸エチルなどがある。)、ホスホニルクロライド(例えばベンゾトリアゾリル-1-イルオキシトリス(ジメチルアミノ)ホスホニウムヘキサフルオロホスフェート(BOP試薬)などがある。)、ウロニウム塩(0-ベンゾトリアゾール-1-イル-N, N, N', N'-テトラメチルウロニウムヘキサフルオロホスフェートなどがある。)、カルバモイルアンモニウム塩(例えば4-(2-スルホナトエチル)-1-モルホニルカルボニルピリジニウムなどがある。)、カルベニウムクロライド塩(例えばクロロビス(モルホリノ)カルベニウムクロライドヘキサフルオロホスフェートなどがある。)などが挙げられるが、カルボン酸、スルホン酸およびリン酸等の酸とアミノ基あるいはヒドロキシル基を結合させ酸アミド結合あるいはエステル結合を形成させる縮合剤であれば何でもよい。また、これらの縮合剤を用いて他の活性エステルへ変換してもよい。

【0136】

縮合剤として好ましくはカルボジイミドであり、より好ましくは水溶性のカルボジイミドであり、更に好ましくはWSCである。

【0137】

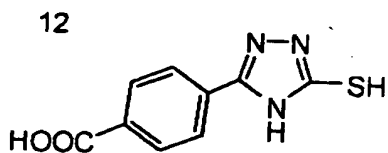
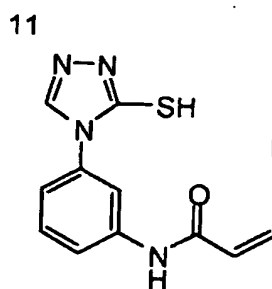
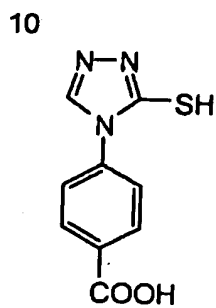
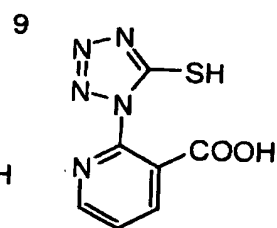
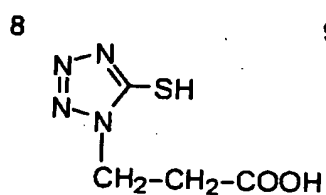
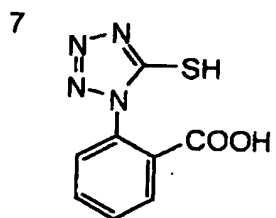
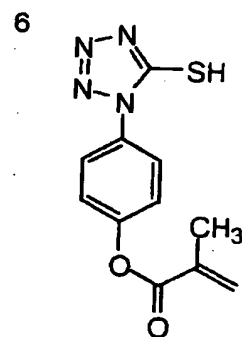
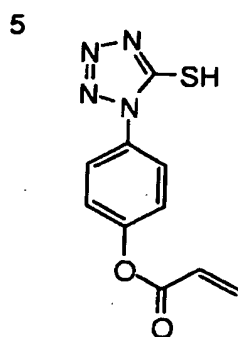
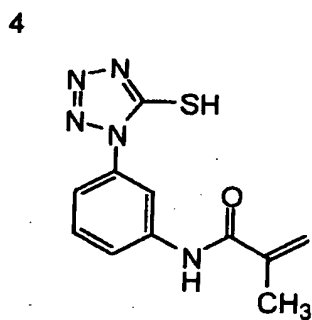
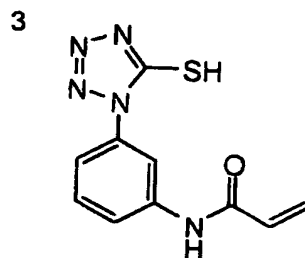
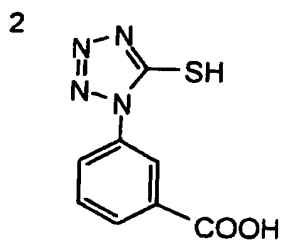
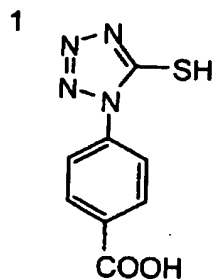
ゼラチン中に含まれる反応性基と共有結合を形成することができる基として好ましいのは、エポキシ基、活性オレフィン基、活性エステル基、カルボン酸を縮合剤で活性化したものであり、より好ましくはエポキシ基、ビニルスルホニル基、ビニルカルボニル基、ビニルカルボンアミド基、ビニルカルボニルオキシ基、カルボン酸をカルボジイミドを用いて活性化したものであり、更に好ましくはカルボン酸をカルボジイミドを用いて活性化したものである。

【0138】

以下にゼラチン中に含まれる反応性基と直接反応し、一般式(I)又は(II)で表される修飾ゼラチンを形成する化合物、またはゼラチン中に含まれる反応性基と、縮合剤を用いて活性化した後に反応し、一般式(I)又は(II)で表される修飾ゼラチンを形成する化合物の具体例を示すが、本発明で用いる化合物はこれに限定されるものではない。

【0139】

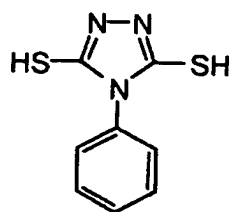
【化20】



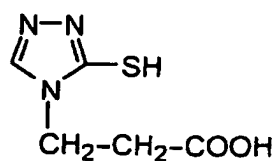
【0140】

【化 21】

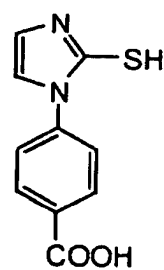
13



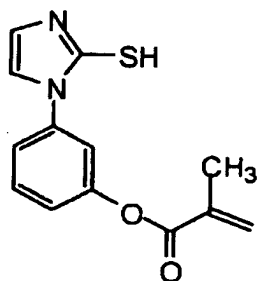
14



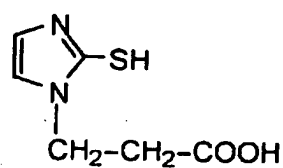
15



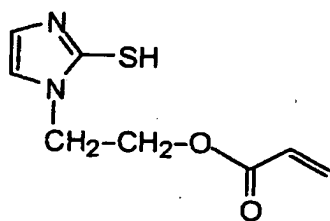
16



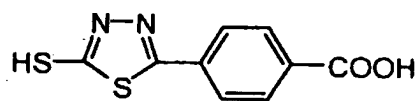
17



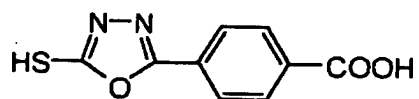
18



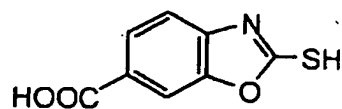
19



20



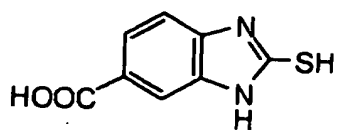
21



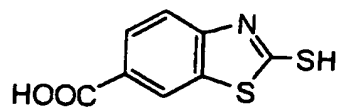
【0141】

【化 2 2】

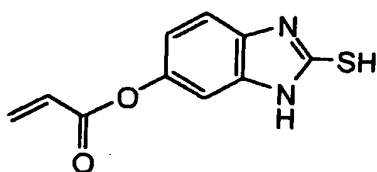
22



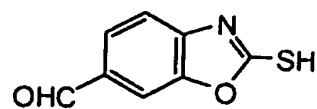
23



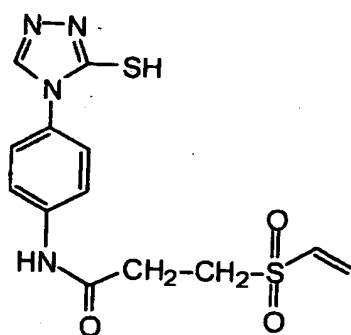
24



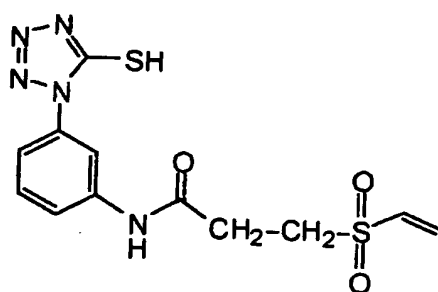
25



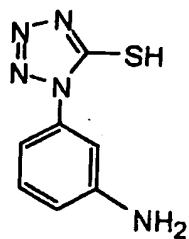
26



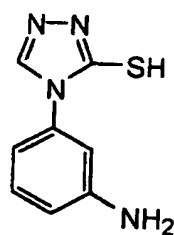
27



28



29



【0 1 4 2】

本発明の修飾ゼラチンはハロゲン化銀写真感光材料の親水性コロイド層（例えばハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層）の少なくとも1層に含有して使用することができる。本発明の修飾ゼラチンを含有する層は好ましくは、ハロゲン化銀乳剤層およびその隣接親水性コロイド層の少なくとも1層であり、特に好ましい層はハロゲン化銀乳剤層である。さらに本発明の修飾ゼラチンの添加時期はハロゲン化銀乳剤の調製時であることがより好ましく、粒子形成過程、化学熟成過程、化学熟成終了後の何れであってもよい。粒子形成過程で添加することが最も好ましい。本発明の修飾ゼラチンは水または親水性有機溶媒（例えばメタノール、N，N-ジメチルホルムアミド）に溶解して添加される。

【0143】

本発明の修飾ゼラチンを用いるハロゲン化銀写真感光材料は適切には、光、レーザーまたはX線照射に感光性のある材料であり、白黒リバーサルフィルム、白黒ネガフィルム、カラーネガフィルム、カラーリバーサルフィルム、感光性写真成分がデジタルスキャンされたフィルム、白黒反転紙、白黒紙、カラー紙、反転カラー紙、感光性写真成分がデジタルデータベースからのレーザー照射により感光された紙から選択される。ハロゲン化銀写真感光材料としてはカラーネガフィルムが好ましく、その実施態様としては例えば特開平11-305396号などを挙げることができる。

【0144】

以下に、本発明の修飾ゼラチンを含有するハロゲン化銀乳剤（以下、「本発明の乳剤」ともいう）について更に詳細に説明する。

【0145】

本発明で用いるハロゲン化銀粒子乳剤の形状は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶を有しているもの、球状、板状のような変則的な結晶を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形である。特に平板状粒子であることがより好ましい。

【0146】

本発明におけるハロゲン化銀乳剤は、臭化銀、塩化銀、沃臭化銀、沃塩臭化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、等が好ましい。

【 0 1 4 7 】

本発明の乳剤は、上記修飾ゼラチンを含有するものであり、さらに含有する全ハロゲン化銀粒子の投影面積の 5 0 % 以上を占めるハロゲン化銀粒子の態様により以下に述べるように分類することができる。

【 0 1 4 8 】

まず本発明に関する第 1 の乳剤であるハロゲン化銀粒子が平行な主平面が (1 1 1) 面である塩化銀含有率が 1 0 モル % 未満の沃臭化銀または塩沃臭化銀よりなる平板状ハロゲン化銀粒子について説明する。

【 0 1 4 9 】

この平板状ハロゲン化銀粒子は対向する (1 1 1) 主平面と該主平面を連結する側面からなり、沃臭化銀もしくは塩沃臭化銀より成る。塩化銀を含んでもよいが、塩化銀含有率は 1 0 モル % 未満、好ましくは 8 モル % 以下、より好ましくは 3 モル % 以下、もしくは 0 モル % である。沃化銀含有率については、好ましくは 4 0 モル % 以下、より好ましくは 2 0 モル % 以下である。沃化銀含有率および臭化銀含有率は、それぞれ 0 . 5 モル % 以上が好ましい。

【 0 1 5 0 】

沃化銀含有率に拘わらず、粒子間の沃化銀含量の分布の変動係数は 2 0 % 以下が好ましく、特に 1 0 % 以下が好ましい。

沃化銀分布について粒子内で構造を有していることが好ましい。この場合、沃化銀分布の構造は 2 重構造、3 重構造、4 重構造さらにはそれ以上の構造があり得る。また、粒子内部で沃化銀含有量が連続的に変化していてもよい。

【 0 1 5 1 】

全投影面積の 5 0 % 以上がアスペクト比 2 以上の粒子で占められる。ここで平板粒子の投影面積ならびにアスペクト比は参照用のラテックス球とともにシャドウをかけたカーボンレプリカ法による電子顕微鏡写真から測定することができる。平板粒子は上から見た時に、通常 6 角形、3 角形もしくは円形状の形態をしているが、該投影面積と等しい面積の円の直径を厚みで割った値がアスペクト比である。平板粒子の形状は 6 角形の比率が高い程好ましく、また、6 角形の各隣接する辺の長さの比は 1 : 2 以下であることが好ましい。

【 0 1 5 2 】

平板粒子は、円相当径で $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $20.0 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.2 \mu\text{m}$ 以上 $10.0 \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。円相当径とは、ハロゲン化銀粒子の投影面積と等しい面積の円の直径である。粒子の投影面積は電子顕微鏡写真上での面積を測定し、撮影倍率を補正することにより得られる。また、平板粒子の厚みは、 $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $0.5 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.02 \mu\text{m}$ 以上 $0.4 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。平板粒子の厚みとは二つの主平面の間隔である。球相当径では $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $5.0 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.2 \mu\text{m}$ 以上 $3 \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。球相当径とは、個々の粒子の体積と等しい体積を有する球の直径である。また、個々の粒子のアスペクト比は、1 以上 100 以下が好ましく、2 以上 50 以下がさらに好ましい。アスペクト比とは粒子の投影面積径をその粒子の厚みで割った値である。

【 0 1 5 3 】

本発明に関する第 1、および後述の第 2 の乳剤が含有するハロゲン化銀粒子は単分散性であることが好ましい。本発明に関する第 1 および第 2 の乳剤が含有する全ハロゲン化銀粒子の球相当径の変動係数は 30 % 以下、好ましくは 25 % 以下である。また、平板状粒子の場合は投影面積径の変動係数も重要であり、本発明の全ハロゲン化銀粒子の投影面積径の変動係数は 30 % 以下であることが好ましく、より好ましくは 25 % 以下であり、更に好ましくは 20 % 以下である。また、平板状粒子の厚みの変動係数は、30 % 以下が好ましく、より好ましくは 25 % 以下であり、更に好ましくは 20 % 以下である。変動係数とは個々のハロゲン化銀粒子の投影面積径の分布の標準偏差を平均投影面積径で割った値、もしくは、個々のハロゲン化銀平板状粒子の厚みの分布の標準偏差を平均厚みで割った値である。

【 0 1 5 4 】

本発明に関する第 1 および第 2 の乳剤が含有する平板粒子の双晶面間隔は米国特許第 5, 219, 720 号に記載のように $0.012 \mu\text{m}$ 以下にしたり、特開平 5-249585 号に記載のように (111) 主平面間距離/双晶面間隔を 15 以上にしてもよく、目的に応じて選んでよい。

【0155】

アスペクト比が高い程、著しい効果が得られるので、平板粒子乳剤は全投影面積の50%以上が好ましくはアスペクト比5以上の粒子で占められることが好ましい。さらに好ましくはアスペクト比8以上である。アスペクト比があまり大きくなりすぎると、前述した粒子サイズ分布の変動係数が大きくなる方向になるために、通常アスペクト比は100以下が好ましい。

【0156】

平板粒子の転位線は、例えばJ. F. Hamilton, Phot. Sci. Eng., 11, 57, (1967)やT. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Japan, 35, 213, (1972)に記載の、低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接的な方法により観察することができる。すなわち乳剤から粒子に転位線が発生するほどの圧力をかけないように注意して取り出したハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、電子線による損傷（プリントアウト等）を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察を行う。この時粒子の厚みが厚い程、電子線が透過しにくくなるので高圧型（0.25 μ mの厚さの粒子に対して200 kV以上）の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。このような方法により得られた粒子の写真より、主平面に対して垂直方向から見た場合の各粒子についての転位線の位置および数を求めることができる。

【0157】

転位線の数、好ましくは1粒子当たり平均10本以上である。より好ましくは1粒子当たり平均20本以上である。転位線が密集して存在する場合、または転位線が互いに交わって観察される場合には、1粒子当たりの転位線の数には数えることができない場合がある。しかしながら、これらの場合においても、およそ10本、20本、30本という程度には数えることが可能であり、明らかに、数本しか存在しない場合とは区別できる。転位線の数、1粒子当たりの平均数については100粒子以上について転位線の数、数を数えて、数平均として求める。

【0158】

転位線は、例えば平板粒子の側面近傍に導入することができる。この場合転位

は側面にほぼ垂直であり、平板状粒子の中心から辺（側面）までの距離の長さの $x\%$ の位置から始まり側面に至るように転位線が発生している。この x の値は好ましくは 10 以上 100 未満であり、より好ましくは 30 以上 99 未満であり、最も好ましくは 50 以上 98 未満である。この時、この転位線の開始する位置を結んでつくられる形状は粒子形と相似に近いが、完全な相似形ではなく、ゆがむことがある。この型の転位数は粒子の中心領域には見られない。転位線の方法は結晶学的小おおよそ (2 1 1) 方向であるがしばしば蛇行しており、また互いに交わっていることもある。

【 0 1 5 9 】

また平板粒子の側面近傍の全域に渡ってほぼ均一に転位線を有していても、側面近傍の局所的な位置に転位線を有していてもよい。すなわち六角形平板ハロゲン化銀粒子を例にとると、6 つの頂点の近傍のみに転位線が限定されていてもよいし、そのうちの 1 つの頂点近傍のみに転位線が限定されていてもよい。逆に 6 つの頂点近傍を除く辺のみに転位線が限定されていることも可能である。

【 0 1 6 0 】

また平板粒子の平行な 2 つの主平面の中心を含む領域に渡って転位線が形成されていてもよい。主平面の全域に渡って転位線が形成されている場合には転位線の方法は主平面に垂直な方向から見ると結晶学的小おおよそ (2 1 1) 方向の場合もあるが (1 1 0) 方向またはランダムに形成されている場合もあり、さらに各転位線の長さもランダムであり、主平面上に短い線として観察される場合と、長い線として辺（外周）まで到達して観察される場合がある。転位線は直線のこととあれば蛇行していることも多い。また、多くの場合互いに交わっている。

【 0 1 6 1 】

転位線の方法は以上のように側面近傍または主平面上または局所的な位置に限定されていてもよいし、これらが組み合わされて、形成されていてもよい。すなわち、側面近傍と主平面上に同時に存在していてもよい。

【 0 1 6 2 】

この平板粒子乳剤の粒子表面の沃化銀含有量は、好ましくは 10 モル% 以下で、特に好ましくは 5 モル% 以下である。本発明の粒子表面の沃化銀含有量は XP

S (X-ray Photoelectron Spectroscopy) を用いて測定される。ハロゲン化銀粒子表面付近の沃化銀含量の分析に使用される XPS 法の原理に関しては、相原らの、「電子の分光」(共立ライブラリー 16、共立出版発行、昭和 53 年)を参考にすることができる。XPS の標準的な測定法は、励起 X 線として $Mg-K\alpha$ を使用し、適当な試料形態としたハロゲン化銀から放出される沃素 (I) と銀 (Ag) の光電子 (通常は $I-3d5/2$ 、 $Ag-3d5/2$) の強度を観測する方法である。沃素の含量を求めるには、沃素の含量が既知である数種類の標準試料を用いて沃素 (I) と銀 (Ag) の光電子の強度比 (強度 (I) / 強度 (Ag)) の検量線を作成し、この検量線からもとめることができる。ハロゲン化銀乳剤ではハロゲン化銀粒子表面に吸着したゼラチンを蛋白質分解酵素などで分解、除去した後に XPS の測定をおこなわなければならない。粒子表面の沃化銀含有量が 10 モル% 以下の平板粒子乳剤とは、1 つの乳剤に含まれる乳剤粒子を、XPS で分析したときに沃化銀含量が 10 モル% 以下であるものをさす。この場合、明瞭に 2 種以上の乳剤が混合されているときには、遠心分離法、濾別法など適当な前処理を施した上で同一種類の乳剤につき分析を行なう必要がある。

【0163】

本発明の平板粒子乳剤の構造は例えば臭化銀/沃臭化銀/臭化銀からなる 3 重構造粒子ならびにそれ以上の高次構造も好ましい。構造間の沃化銀含有率の境界は明確なものであっても、連続的になだらかに変化しているものであっても、いずれでもよい。通常、粉末 X 線回折法を用いた沃化銀含有量の測定では沃化銀含有量の異なる明確な 2 山を示す様なことはなく、高沃化銀含有率の方向にすそをひいたような X 線回折プロフィールを示す。表面よりも内側の層の沃化銀含有率が高いことが好ましく、表面よりも内側の層の沃化銀含有率は好ましくは 5 モル% 以上高く、より好ましくは 7 モル% 以上高い。

【0164】

次に、本発明に関する第 2 の乳剤である平行な主平面が (111) 面であり、最小の長さを有する辺の長さに対する最大の長さを有する辺の長さの比が 2 以下である六角形ハロゲン化銀粒子の頂点部、および/または側面部、および/また

は主平面部に1粒子当たり少なくとも一個以上のエピタキシャル接合を有する粒子について説明する。エピタキシャル接合した粒子とは、ハロゲン化銀粒子本体の他に該粒子と接合した結晶部（すなわち、エピタキシャル部）を持つ粒子であり、接合した結晶部は通常ハロゲン化銀粒子本体から突出している。接合した結晶部（エピタキシャル部）の粒子全銀量に対する割合は2%以上30%以下が好ましく、5%以上15%以下がより好ましい。エピタキシャル部は粒子本体のどの部分に存在してもよいが、粒子主平面部、粒子側面部、粒子頂点部が好ましい。エピタキシャルの個数は、少なくとも一つ以上が好ましい。また、エピタキシャル部の組成は、 AgCl 、 AgBrCl 、 AgBrClI 、 AgBrI 、 AgI 、 AgSCN 等が好ましい。エピタキシャル部が存在する場合、粒子内部には転位線が存在してもよいが、存在しなくてもよい。

【0165】

第2の乳剤においては、第1の乳剤と同様、前記ハロゲン化銀粒子は塩化銀含有率10モル%未満の沃臭化銀または塩沃臭化銀よりなる。

【0166】

次に、本発明に関する、第1の乳剤および第2の乳剤ハロゲン化銀粒子の調製方法について説明する。

本発明の調製工程としては、(a) 基盤粒子形成工程と、それに引き続く粒子形成工程 (b) 工程) から成る。基本的に (a) 工程に引き続き (b) 工程を行うことがより好ましいが、(a) 工程のみでもよい。(b) 工程は、(b1) 転位導入工程、(b2) 頂点部転位限定導入工程、または (b3) エピタキシャル接合工程、のいずれでもよく、一つでもよければ、二つ以上組み合わせてもよい。

【0167】

まず、(a) 基盤粒子形成工程について説明する。基盤部は、粒子形成に使用した全銀量に対して少なくとも50%以上が好ましく、さらに好ましくは60%以上である。また、基盤部の銀量に対するヨードの平均含有率は0mol%以上30mol%以下が好ましく、0mol%以上15mol%以下がさらに好ましい。また、基盤部は必要に応じてコアシェル構造を取ってもよい。この際、基盤

部のコア部は基盤部の全銀量に対して50%以上70%以下であることが好ましく、コア部の平均ヨード組成は0mol%以上30mol%以下が好ましく、0mol%以上15mol%以下が更に好ましい。シェル部のヨード組成は0mol%以上3mol%以下が好ましい。

【0168】

ハロゲン化銀乳剤の調製方法としては、ハロゲン化銀核を形成した後、更にハロゲン化銀粒子を成長させて所望のサイズの粒子を得る方法が一般的であり、本発明も同様であることに変わりはない。また、平板状粒子の形成に関しては、少なくとも核形成、熟成、成長の工程が含まれる。この工程は、米国特許第4,945,037号に詳細に記載されている。

【0169】

1. 核形成

平板粒子の核形成は、一般にはゼラチンの水溶液を保持する反応容器に、銀塩水溶液とハロゲン化アルカリ水溶液を添加して行われるダブルジェット法、あるいはハロゲン化アルカリを含むゼラチン溶液に銀塩水溶液を添加するシングルジェット法が用いられる。また、必要に応じて銀塩を含むゼラチン溶液にハロゲン化アルカリ水溶液を添加する方法も用いることができる。さらに、必要に応じて特開昭2-44335号に開示されている混合器にゼラチン溶液と銀塩溶液とハロゲン化アルカリ水溶液を添加し、ただちにそれを反応容器に移すことによって平板粒子の核形成を行うこともできる。また、米国特許第5,104,786号に開示されているように、ハロゲン化アルカリと保護コロイド溶液を含む水溶液をパイプに通しそこに銀塩水溶液を添加することにより核形成を行うこともできる。また、米国特許第6,022,681号記載の塩素含有量が核形成に使用した銀量に対して10mol%以上であるような核形成を用いてもよい。

【0170】

核形成は、ゼラチンを分散媒とし、pBrが1~4の条件で分散媒形成することが好ましい。ゼラチンの種類としては、アルカリ処理ゼラチン、低分子量ゼラチン（分子量：3000~4万）、米国特許第4,713,320号および同第4,942,120号に記載の酸化処理ゼラチン、および低分子量の酸化処理ゼ

ラチンを用いてもよい。特に低分子量の酸化処理ゼラチンを用いることは好ましい。

【 0 1 7 1 】

分散媒の濃度は、10質量%以下が好ましく、さらに1質量%以下がより好ましい。

核形成時の温度は、5～60℃が好ましいが、平均粒径が0.5μm以下の微粒子平板粒子を作る場合は5～48℃がより好ましい。

分散媒のpHは、1以上10以下が好ましいが、1.5以上9以下がさらに好ましい。

【 0 1 7 2 】

また、米国特許第5,147,771号、同第5,147,772号、同第5,147,773号、同第5,171,659号、同第5,210,013号、同第5,252,453号、および特許第3,089,578号に記載のポリアルキレンオキサイド化合物を核形成工程、もしくは後の熟成工程、および成長工程で添加することが可能である。

【 0 1 7 3 】

2. 熟成

1. における核形成では、平板粒子以外の微粒子（特に、八面体および一重双晶粒子）が形成される。次に述べる成長過程に入る前に平板粒子以外の粒子を消滅せしめ、平板粒子となるべき形状でかつ単分散性のよい核を得る必要がある。これを可能とするために、核形成に引き続いてオストワルド熟成を行うことがよく知られている。

【 0 1 7 4 】

核形成後直ちにpBrを調節した後、温度を上昇させ六角平板粒子比率が最高となるまで熟成を行う。この時に、ゼラチン溶液を追添加してもよい。その際の分散媒溶液に対するゼラチンの濃度は、10質量%以下であることが好ましい。この時使用する追添加ゼラチンは、アルカリ処理ゼラチン、アミノ基が95%以上修飾されたコハク化ゼラチンやトリメリット化ゼラチンのような特開平11-143002号記載のアミノ基修飾ゼラチン、特開平11-143003号記載

のイミダゾール基修飾ゼラチン、および酸化処理ゼラチンを用いる。特に、コハク化ゼラチンやトリメリット化ゼラチンを用いることが好ましい。

熟成の温度は、好ましくは40～80℃、より好ましくは50～80℃であり、pBrは1.2～3.0である。また、pHは1.5以上9以下が好ましい。

【0175】

また、この時平板粒子以外の粒子を速やかに消失せしめるために、ハロゲン化銀溶剤を添加してもよい。この場合のハロゲン化銀溶剤の濃度としては、0.3mol／リットル（以下、「L」とも表記する。）以下が好ましく、0.2mol／L以下がより好ましい。直接反転用乳剤として用いる場合は、ハロゲン化銀溶剤として、アルカリ性側で用いられるNH₃より、中性、酸性側で用いられるチオエーテル化合物等のハロゲン化銀溶剤の方が好ましい。

このように熟成して、ほぼ100％平板状粒子のみとする。

【0176】

熟成が終わった後、次の成長過程でハロゲン化銀溶剤が不要の場合は次のようにしてハロゲン化銀溶剤を除去する。

- (i) NH₃のようなアルカリ性ハロゲン化銀溶剤の場合は、HNO₃のようなAg⁺との溶解度積の大きな酸を加えて無効化する。
- (ii) チオエーテル系ハロゲン化銀溶剤の場合は、特開昭60-136736号に記載のごとくH₂O₂等の酸化剤を添加して無効化する。

【0177】

3. 成長

熟成過程に続く結晶成長期のpBrは1.4～3.5に保つことが好ましい。成長過程に入る前の分散媒溶液中のゼラチン濃度が低い場合（1質量％以下）に、ゼラチンを追添加する場合がある。その際、分散媒溶液中のゼラチン濃度は、1～10質量％にすることが好ましい。この時使用するゼラチンは、アルカリ処理ゼラチン、アミノ基が95％以上修飾されたコハク化ゼラチンやトリメリット化ゼラチン、および酸化処理ゼラチンを用いる。特に、コハク化ゼラチンやトリメリット化ゼラチンを用いることが好ましい。

【0178】

成長中の pH は、好ましくは 2 以上 10 以下、より好ましくは 4 以上 8 以下である。ただし、コハク化ゼラチンおよびトリメリット化ゼラチン存在時には 5 以上 8 以下が好ましい。結晶成長期における Ag^+ 、およびハロゲンイオンの添加速度は、結晶臨界成長速度の 20 ~ 100 %、好ましくは 30 ~ 100 % の結晶成長速度になるようにする事が好ましい。この場合、結晶成長とともに銀イオンおよびハロゲンイオンの添加速度を増加させていくが、その場合、特公昭 48-36890 号、同 52-16364 号記載のように、銀塩およびハロゲン塩水溶液の添加速度を上昇させてもよく、水溶液の濃度を増加させてもよい。銀塩水溶液とハロゲン塩水溶液を同時に添加するダブルジェット法で行ってもよいが、米国特許第 4,672,027 号および同第 4,693,964 号に記載の硝酸銀水溶液と臭化物を含むハロゲン水溶液と沃化銀微粒子乳剤を同時に添加することが好ましい。この際、成長の温度は、50℃以上 90℃以下が好ましく、60℃以上 85℃以下が更に好ましい。また、添加する AgI 微粒子乳剤は、あらかじめ調製したものでよく、連続的に調製しながら添加してもよい。この際の調製方法は特開平 10-43570 号を参考にできる。

【0179】

添加する AgI 乳剤の平均粒子サイズは 0.005 μm 以上 0.1 μm 以下、好ましくは 0.007 μm 以上 0.08 μm 以下である。基盤粒子のヨード組成は、添加する AgI 乳剤の量により変化させることができる。

【0180】

さらに、銀塩水溶液とハロゲン塩水溶液の添加の代わりに、沃臭化銀微粒子を添加することは好ましい。この際、微粒子のヨード量を所望する基盤粒子のヨード量と等しくすることで、所望のヨード組成の基盤粒子が得られる。沃臭化銀微粒子はあらかじめ調製したものでよいが、連続的に調製しながら添加する方が好ましい。添加する沃臭化銀微粒子サイズは、0.005 μm 以上 0.1 μm 以下、好ましくは 0.01 μm 以上 0.08 μm 以下である。成長時の温度は 50℃以上 90℃以下、好ましくは 60℃以上 85℃以下である。

【0181】

次に、(b) 工程について説明する。

まず、(b1) 工程について説明する。(b1) 工程は第1シェル工程と第2シェル工程から成る。上述した基盤に第1シェルを設ける。第1シェルの比率は好ましくは全銀量に対して1モル%以上30モル%以下であって、その平均沃化銀含有率20モル%以上100モル%以下である。より好ましくは第1シェルの比率は全銀量に対して1モル%以上20モル%以下であって、その平均沃化銀含有率25モル%以上100モル%以下である。基盤への第1シェルの成長は基本的には硝酸銀水溶液と沃化物と臭化物を含むハロゲン水溶液をダブルジェット法で添加する。もしくは硝酸銀水溶液と沃化物を含むハロゲン水溶液をダブルジェット法で添加する。もしくは沃化物を含むハロゲン水溶液をシングルジェット法で添加する。

【0182】

以上のいずれの方法でも、それらの組み合わせでもよい。第1シェルの平均沃化銀含有率から明らかなように、第1シェル形成時には沃臭化銀混晶の他に沃化銀が析出し得る。いずれの場合でも通常は、次の第2シェルの形成時に、沃化銀は消失し、すべて沃臭化銀混晶に変化する。

【0183】

第1シェルの形成の好ましい方法として沃臭化銀もしくは沃化銀微粒子乳剤を添加して熟成し溶解する方法がある。さらに、好ましい方法として沃化銀微粒子乳剤を添加して、その後硝酸銀水溶液の添加もしくは硝酸銀水溶液とハロゲン水溶液を添加する方法がある。この場合、沃化銀微粒子乳剤の溶解は、硝酸銀水溶液の添加により促進されるが、添加した沃化銀微粒子乳剤の銀量を用いて第1シェルとし、沃化銀含有率100モル%とする。そして添加した硝酸銀水溶液の銀量を用いて第2シェルとして計算する。沃化銀微粒子乳剤は急激に添加されることが好ましい。

【0184】

沃化銀微粒子乳剤を急激に添加するとは、好ましくは10分以内に沃化銀微粒子乳剤を添加することをいう。より好ましくは7分以内に添加することをいう。この条件は添加する系の温度、pBr、pH、ゼラチン等の保護コロイド剤の種類、濃度、ハロゲン化銀溶剤の有無、種類、濃度等により変化するが、上述し

たように短い方が好ましい。添加する時には実質的に硝酸銀等の銀塩水溶液の添加は行なわれない方が好ましい。添加時の系の温度は40℃以上90℃以下が好ましく、50℃以上80℃以下が特に好ましい。

【0185】

沃化銀微粒子乳剤は実質的に沃化銀であればよく、混晶となり得る限りにおいて臭化銀および／または塩化銀を含有していてもよい。好ましくは100%沃化銀である。沃化銀はその結晶構造において β 体、 γ 体ならびに米国特許第4,672,026号に記載されているように α 体もしくは α 体類似構造があり得る。

本発明においては、その結晶構造の制限は特にはないが、 β 体と γ 体の混合物がさらに好ましくは β 体が用いられる。沃化銀微粒子乳剤は米国特許第5,004,679号等に記載の添加する直前に形成したものでもよいし、通常の水洗工程を経たものでもいずれでもよいが、本発明においては好ましくは通常の水洗工程を経たものが用いられる。沃化銀微粒子乳剤は、米国特許第4,672,026号等に記載の方法で容易に形成できうる。粒子形成時のpI値を一定にして粒子形成を行う、銀塩水溶液と沃化物塩水溶液のダブルジェット添加法が好ましい。ここでpIは系の I^- イオン濃度の逆数の対数である。温度、pI、pH、ゼラチン等の保護コロイド剤の種類、濃度、ハロゲン化銀溶剤の有無、種類、濃度等に特に制限はないが、粒子のサイズは0.1 μ m以下、より好ましくは0.07 μ m以下が本発明に都合がよい。微粒子であるために粒子形状は完全には特定できないが粒子サイズの分布の変動係数は25%以下が好ましい。特に20%以下の場合には、本発明の効果が著しい。ここで沃化銀微粒子乳剤のサイズおよびサイズ分布は、沃化銀微粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、カーボンレプリカ法ではなく直接、透過法によって観察して求める。これは粒子サイズが小さいために、カーボンレプリカ法による観察では測定誤差が大きくなるためである。粒子サイズは観察された粒子と等しい投影面積を有する円の直径と定義する。粒子サイズの分布についても、この等しい投影面積円直径を用いて求める。本発明において最も有効な沃化銀微粒子は粒子サイズが0.06 μ m以下0.02 μ m以上であり、粒子サイズ分布の変動係数が18%以下である。

【0186】

沃化銀微粒子乳剤は上述の粒子形成後、好ましくは米国特許第 2, 6 1 4, 9 2 9 号等に記載の通常の水洗および pH、pI、ゼラチン等の保護コロイド剤の濃度調整ならびに含有沃化銀の濃度調整が行われる。pH は 5 以上 7 以下が好ましい。pI 値は沃化銀の溶解度が最低になる pI 値もしくはその値よりも高い pI 値に設定することが好ましい。保護コロイド剤としては、平均分子量 10 万程度の通常のゼラチンが好ましく用いられる。平均分子量 2 万以下の低分子量ゼラチンも好ましく用いられる。また上記の分子量の異なるゼラチンを混合して用いると都合がよい場合がある。乳剤 1 k g あたりのゼラチン量は好ましくは 10 g 以上 100 g 以下である。より好ましくは 20 g 以上 80 g 以下である。乳剤 1 k g あたりの銀原子換算の銀量は好ましくは 10 g 以上 100 g 以下である。より好ましくは 20 g 以上 80 g 以下である。ゼラチン量および／または銀量は沃化銀微粒子乳剤を急激に添加するのに適した値を選択することが好ましい。

【 0 1 8 7 】

沃化銀微粒子乳剤は、通常あらかじめ溶解して添加するが、添加時には系の攪拌効率を十分に高める必要がある。好ましくは攪拌回転数は、通常よりも高めに設定される。攪拌時の泡の発生を防じるために消泡剤の添加は効果的である。具体的には、米国特許第 5, 2 7 5, 9 2 9 号の実施例等に記述されている消泡剤が用いられる。

【 0 1 8 8 】

第 1 シェル形成のさらに好ましい方法として、従来の沃化物イオン供給法（フリーな沃化物イオンを添加する方法）のかわりに米国特許第 5, 4 9 6, 6 9 4 号に記載の沃化物イオン放出剤を用いて、沃化物イオンを急激に生成せしめながら沃化銀を含むハロゲン化銀相を形成することができる。

【 0 1 8 9 】

沃化物イオン放出剤は沃化物イオン放出調節剤（塩基および／または求核試薬）との反応により沃化物イオンを放出するが、この際に用いる求核試薬としては好ましくは以下の化学種が挙げられる。例えば、水酸化物イオン、亜硫酸イオン、ヒドロキシルアミン、チオ硫酸イオン、メタ重亜硫酸イオン、ヒドロキサム酸類、オキシム類、ジヒドロキシベンゼン類、メルカプタン類、スルフィン酸塩、

カルボン酸塩、アンモニア、アミン類、アルコール類、尿素類、チオ尿素類、フェノール類、ヒドラジン類、ヒドラジド類、セミカルバジド類、ホスフィン類、スルフィド類が挙げられる。

【 0 1 9 0 】

塩基や求核試薬の濃度、添加方法、また反応液の温度をコントロールすることにより沃化物イオンの放出速度、タイミングをコントロールすることができる。塩基として好ましくは水酸化アルカリが挙げられる。

【 0 1 9 1 】

沃化物イオンを急激に生成せしめるのに用いる沃化物イオン放出剤及び沃化物イオン放出調節剤の好ましい濃度範囲は $1 \times 10^{-7} \sim 20 \text{ M}$ であり、より好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 10 \text{ M}$ 、さらに好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 5 \text{ M}$ 、特に好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 2 \text{ M}$ である。

濃度が 20 M を上回ると、分子量の大きい沃化物イオン放出剤及び沃化物イオン放出剤の添加量が粒子形成容器の容量に対して多くなり過ぎるため好ましくない。

また、 $1 \times 10^{-7} \text{ M}$ を下回ると沃化物イオン放出反応速度が遅くなり、沃化物イオン放出剤を急激に生成せしめるのが困難になるため好ましくない。

【 0 1 9 2 】

好ましい温度範囲は $30 \sim 80^\circ\text{C}$ であり、より好ましくは $35 \sim 75^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは $35 \sim 60^\circ\text{C}$ である。

温度が 80°C を上回る高温では一般に沃化物イオン放出反応速度が極めて速くなり、また 30°C を下回る低温では一般に沃化物イオン放出反応速度が極めて遅くなるため、それぞれ使用条件が限られ好ましくない。

【 0 1 9 3 】

沃化物イオンの放出の際に塩基を用いる場合、液 pH の変化を用いてもよい。この時、沃化物イオンの放出速度、タイミングをコントロールするのに好ましい pH の範囲は $2 \sim 12$ であり、より好ましくは $3 \sim 11$ 、特に好ましくは $5 \sim 10$ 、最も好ましくは調節後の pH が $7.5 \sim 10.0$ である。 $\text{pH} 7$ の中性条件下でも水のイオン積により定まる水酸化物イオンが調節剤として作用する。

【 0 1 9 4 】

また、求核試薬と塩基を併用してもよく、この時も pH を上記の範囲でコントロールし、沃化物イオンの放出速度、タイミングをコントロールしてもよい。

沃化物イオン放出剤から沃素原子を沃化物イオンの形で放出させる場合、全沃素原子を放出させてもよいし、一部は分解せずに残っていてもよい。

【 0 1 9 5 】

上述した基盤および第 1 シェルを有する平板粒子上に第 2 シェルを設ける。第 2 シェルの比率は好ましくは全銀量に対して 1 0 モル % 以上 4 0 モル % 以下であって、その平均沃化銀含有率が 0 モル % 以上 5 モル % 以下である。より好ましくは第 2 シェルの比率は全銀量に対して 1 5 モル % 以上 3 0 モル % 以下であって、その平均沃化銀含有率が 0 モル % 以上 3 モル % 以下である。基盤および第 1 シェルを有する平板粒子上への第 2 シェルの成長は該平板粒子のアスペクト比を上げる方向でも下げる方向でもよい。基本的には硝酸銀水溶液と臭化物を含むハロゲン水溶液をダブルジェット法で添加することにより第 2 シェルの成長は行なわれる。もしくは臭化物を含むハロゲン水溶液を添加した後、硝酸銀水溶液をシングルジェット法で添加してもよい。系の温度、pH、ゼラチン等の保護コロイド剤の種類、濃度、ハロゲン化銀溶剤の有無、種類、濃度等は広範に変化しうる。pBr については、本発明においては該層の形成終了時の pBr が該層の形成初期時の pBr よりも高くなることが好ましい。好ましくは該層の形成初期の pBr が 2.9 以下であり該層の形成終了時の pBr が 1.7 以上である。さらに好ましくは該層の形成初期の pBr が 2.5 以下であり該層の形成終了時の pBr が 1.9 以上である。最も好ましくは該層の形成初期の pBr が 2.3 以下 1 以上である。最も好ましくは該層の終了時の pBr が 2.1 以上 4.5 以下である。

【 0 1 9 6 】

(b1) 工程の部分には転位線が存在することが好ましい。転位線は平板粒子の側面部近傍に存在することが好ましい。側面部近傍とは、平板粒子の六辺の側面部とその内側部分、すなわち (b1) 工程で成長させた部分のことである。側面部に存在する転位線は 1 粒子当たり平均 1 0 本以上が好ましい。より好ましくは 1 粒子当たり平均 2 0 本以上である。転位線が密集して存在する場合、または転位

線が互いに交わって観察される場合には、1粒子当りの転位線の数には数えることができない場合がある。しかしながら、これらの場合においても、およそ10本、20本、30本という程度には数えることが可能であり、明らかに数本しか存在しない場合とは区別できる。転位線の数1粒子当りの平均数については100粒子以上について転位線の数进行、数平均として求める。

【0197】

本発明の平板粒子は粒子間の転位線量分布が均一であることが望ましい。本発明の乳剂は1粒子当たり10本以上の転位线を含むハロゲン化銀粒子が全粒子の100ないし50%を占めることが好ましく、より好ましくは100ないし70%を、特に好ましくは100ないし90%を占める。50%を下回ると粒子間の均質性の点で好ましくない。

【0198】

本発明において転位线を含む粒子の割合及び転位线の本数进行求める場合は、少なくとも100粒子について転位线を直接観察して求めることが好ましく、より好ましくは200粒子以上、特に好ましくは300粒子以上について観察して求める。

【0199】

次に、(b2)工程について説明する。

一つ目の態様としては、頂点近傍のみを沃化物イオンにより溶解する方法、二つ目の態様としては、銀塩溶液と沃化物塩溶液を同時に添加する方法、三つ目の態様としては、ハロゲン化銀溶剂を用いて頂点近傍のみを実質的に溶解する方法、四つ目の態様としてはハロゲン変換を介する方法がある。

【0200】

一つ目の態様である沃化物イオンにより溶解する方法について説明する。基盤粒子に沃化物イオンを添加することで基盤粒子の各頂点部近傍が溶解して丸みを帯びる。続けて、硝酸銀溶液と臭化物溶液、または、硝酸銀溶液と臭化物溶液と沃化物溶液の混合液を同時に添加すると粒子は更に成長して頂点近傍に転位が導入される。この方法に関しては、特開平4-149541号、および特開平9-189974号を参考にする。

【0201】

本態様において添加される沃化物イオンの総量は、該沃化物イオン総モル数を基盤粒子の総銀量モル数で除した値に100を掛けた値を I_2 （モル％）とした時、基盤粒子の沃化銀含有率 I_1 （モル％）に対して、 $(I_2 - I_1)$ が0以上8以下を満たすことが本発明に従う効果的な溶解を得る上で好ましく、より好ましくは0以上4以下である。

【0202】

本態様において添加される沃化物イオンの濃度は低い方が好ましく、具体的には0.2モル/L以下の濃度であることが好ましく、更に好ましくは0.1モル/L。

また、沃化物イオン添加時のpAgは8.0以上が好ましく、更に好ましくは8.5以上である。

【0203】

基盤粒子への沃化物イオンの添加による該基盤粒子の頂点部溶解に引き続き、硝酸銀溶液の単独添加、または、硝酸銀溶液と臭化物溶液、もしくは、硝酸銀溶液と臭化物溶液と沃化物溶液の混合液を同時に添加して粒子を更に成長させ頂点近傍に転位を導入させる。

【0204】

二つ目の態様である銀塩溶液と沃化物塩溶液との同時添加による方法について説明する。基盤粒子に対して銀塩溶液と沃化物塩溶液を急速に添加することで粒子の頂点部に沃化銀もしくは沃化銀含有率の高いハロゲン化銀をエピタキシャル生成させることができる。この際、銀塩溶液と沃化物塩溶液の好ましい添加速度は0.2分～0.5分であり、更に好ましくは0.5分から2分である。この方法に関しては、特開平4-149541号に詳細に記載されているので、参考にすることができる。

【0205】

基盤粒子への沃化物イオンの添加による該基盤粒子の頂点部溶解に引き続き、硝酸銀溶液の単独添加、または、硝酸銀溶液と臭化物溶液、もしくは、硝酸銀溶液と臭化物溶液と沃化物溶液の混合液を同時に添加して粒子を更に成長させ頂点

近傍に転位を導入させる。

【0206】

三つ目の態様であるハロゲン化銀溶剤を用いる方法について説明する。

基盤粒子を含む分散媒にハロゲン化銀溶剤を加えた後、銀塩溶液と沃化物塩溶液を同時添加すると、ハロゲン化銀溶剤により溶解した基盤粒子の頂点部に沃化銀もしくは沃化銀含率の高いハロゲン化銀が優先的に成長することになる。この際、銀塩溶液および沃化物塩溶液は急速に添加する必要はない。この方法に関しては、特開平4-149541号に詳細に記載されているので、これを参考にできる。

【0207】

基盤粒子への沃化物イオンの添加による該基盤粒子の頂点部溶解に引き続き、硝酸銀溶液の単独添加、または、硝酸銀溶液と臭化物溶液、もしくは、硝酸銀溶液と臭化物溶液と沃化物溶液の混合液を同時に添加して粒子を更に成長させ頂点近傍に転位を導入させる。

【0208】

次に、四つ目の態様であるハロゲン変換を介する方法について説明する。

基盤粒子にエピタキシャル成長部位指示剤（以下、サイトダイレクターと呼ぶ）、例えば特開昭58-108526号記載の増感色素や、水溶性沃化物を添加することで基盤粒子の頂点部に塩化銀のエピタキシャルを形成した後沃化物イオンを添加することで塩化銀を沃化銀もしくは沃化銀含率の高いハロゲン化銀へハロゲン変換する方法である。サイトダイレクターは増感色素、水溶性チオシアン酸イオン、および水溶性沃化物イオンが使用できるが、沃化物イオンが好ましい。沃化物イオンは基盤粒子に対して0.0005～1モル%、好ましくは0.001～0.5モル%が好ましい。最適な量の沃化物イオンを添加した後、銀塩溶液と塩化物塩溶液の同時添加すると塩化銀のエピタキシャルを基盤粒子の頂点部に形成できる。

【0209】

塩化銀の沃化物イオンによるハロゲン変換について説明する。溶解度の大きいハロゲン化銀は溶解度のより小さいハロゲン化銀を形成し得るハロゲンイオンを

添加することにより、溶解度のより小さいハロゲン化銀に変換される。この過程はハロゲン変換と呼ばれ、例えば米国特許第4, 142, 900号に記載されている。基盤の頂点部にエピタキシャル成長した塩化銀を沃化物イオンにより選択的にハロゲン変換することで基盤粒子頂点部に沃化銀相を形成させる。詳細は、特開平4-149541号に記載されている。

【0210】

基盤粒子の頂点部にエピタキシャル成長した塩化銀を沃化物イオンの添加による沃化銀相へのハロゲン変換に引き続き、硝酸銀溶液の単独添加、または、硝酸銀溶液と臭化物溶液、もしくは、硝酸銀溶液と臭化物溶液と沃化物溶液の混合液を同時に添加して粒子を更に成長させ頂点近傍に転位を導入させる。

【0211】

(b2) 工程の部分には転位線が存在することが好ましい。転位線は平板粒子の頂点部近傍に存在することが好ましい。頂点部近傍とは、粒子の中心と各頂点を結ぶ直線の中心からx%の位置の点から、各頂点を作る辺に垂線を下した時に、その垂線とその辺とで囲まれた三次元の部分のことである。このxの値は好ましくは50以上100未満、さらに好ましくは75以上100未満である。側面部に存在する転位線は1粒子当たり平均10本以上が好ましい。より好ましくは1粒子当たり平均20本以上である。転位線が密集して存在する場合、または転位線が互いに交わって観察される場合には、1粒子当たりの転位線の数には数えることができない場合がある。しかしながら、これらの場合においても、おおよそ10本、20本、30本という程度には数えることが可能であり、明らかに数本しか存在しない場合とは区別できる。転位線の数1粒子当たりの平均数については100粒子以上について転位線の数进行数えて、数平均として求める。

【0212】

本発明の平板粒子は粒子間の転位線量分布が均一であることが望ましい。本発明の乳剤は1粒子当たり10本以上の転位線を含むハロゲン化銀粒子が全粒子の100ないし50%を占めることが好ましく、より好ましくは100ないし70%を、特に好ましくは100ないし90%を占める。50%を下回ると粒子間の均質性の点で好ましくない。

【 0 2 1 3 】

本発明において転位線を含む粒子の割合及び転位線の本数を求める場合は、少なくとも 1 0 0 粒子について転位線を直接観察して求めることが好ましく、より好ましくは 2 0 0 粒子以上、特に好ましくは 3 0 0 粒子以上について観察して求める。

【 0 2 1 4 】

次に、(b 3) 工程について説明する。

基盤粒子へのハロゲン化銀のエピタキシャル形成に関しては、米国特許第 4, 4 3 5, 5 0 1 号に記載されているように、基盤粒子表面に吸着した沃化物イオン、アミノアザインデン、もしくは分光増感色素等のサイトダイレクターによって銀塩エピタキシャルが選択された部位、例えば基盤粒子の側面、もしくは頂点に形成できることが示されている。また、特開平 8 - 6 9 0 6 9 号には極薄平板粒子基盤の選択された部位に銀塩エピタキシャルを形成させ、このエピタキシャル相を最適な化学増感することで高感化を達成している。

【 0 2 1 5 】

本発明においても、これらの方法を用いて本発明の基盤粒子を高感化することは非常に好ましい。サイトダイレクターは、アミノアザインデン、もしくは分光増感色素を用いてもよいし、沃化物イオン、もしくはチオシアン酸イオンを用いることができ、目的に応じて使い分けることもできるし、組み合わせてもよい。

【 0 2 1 6 】

増感色素量、沃化物イオン、およびチオシアン酸イオンの添加量を変化させることで、銀塩エピタキシャルの形成部位を、基盤粒子の側面、あるいは頂点に限定させることができる。添加する沃化物イオンの量は、基盤粒子の銀量に対して 0. 0 0 0 5 ~ 1. 0 モル%、好ましくは、0. 0 0 1 ~ 0. 5 モル%である。また、チオシアン酸イオンの量は、基盤粒子の銀量に対して、0. 0 1 ~ 0. 2 モル%、好ましくは、0. 0 2 ~ 0. 1 モル%である。これらサイトダイレクター添加後に、銀塩溶液とハロゲン塩溶液を添加して銀塩エピタキシャルを形成する。この際の、温度は、4 0 ~ 7 0 °C が好ましく、4 5 ~ 6 0 °C が更に好ましい。また、この際の p A g は 7. 5 以下が好ましく、6. 5 以下が更に好ましい。

サイトダイレクターを用いることで、基盤粒子の頂点部、もしくは側面部に銀塩のエピタキシャルが形成される。こうして得た乳剤を、特開平8-69069号のようにエピタキシャル相に選択的に化学増感を施して高感化させてもよいが、銀塩エピタキシャル形成に引き続き、銀塩溶液とハロゲン塩溶液を同時添加して更に成長させてもよい。この際添加するハロゲン塩水溶液は、臭化物塩溶液、もしくは、臭化物塩溶液と沃化物塩溶液との混合液が好ましい。またこの際の温度は、40～80℃が好ましく、45～70℃が更に好ましい。また、この際の pAg は5.5以上9.5以下が好ましく、6.0以上9.0以下が好ましい。

【0217】

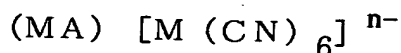
(b3) 工程において形成されるエピタキシャルは、基本的に(a)工程で形成した基盤粒子の外部に基盤粒子とは異なるハロゲン組成が形成されていることを特徴とする。エピタキシャルの組成は、 $AgCl$ 、 $AgBrCl$ 、 $AgBrClI$ 、 $AgBrI$ 、 AgI 、 $AgSCN$ 等が好ましい。また、エピタキシャル層に特開平8-69069号に記載されているような「ドーパント(金属錯体)」を導入することはさらに好ましい。エピタキシャル成長の位置は、基盤粒子の頂点部、側面部、主平面部の少なくとも一部分でもよく、複数の個所にまたがってもよい。頂点部のみ、もしくは、側面部のみ、もしくは、頂点部と側面部の形態を取ることが好ましい。

【0218】

(b3) 工程の部分には転位線が存在しなくてもよいが、転位線が存在することはさらに好ましい。転位線は基盤粒子とエピタキシャル成長部との接合部、もしくはエピタキシャル部に存在することが好ましい。接合部、もしくはエピタキシャル部に存在する転位線は1粒子当たり平均10本以上が好ましい。より好ましくは1粒子当たり平均20本以上である。転位線が密集して存在する場合、または転位線が互いに交わって観察される場合には、1粒子当たりの転位線の数には数えることができない場合がある。しかしながら、これらの場合においても、およそ10本、20本、30本という程度には数えることが可能であり、明らかに数本しか存在しない場合とは区別できる。転位線の数1粒子当たりの平均数については100粒子以上について転位線の数进行、数平均として求める。

エピタキシャル部の形成時に6シアノ金属錯体がドーブされているのが好ましい。6シアノ金属錯体のうち、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム又はクロムを含有するものが好ましい。金属錯体の添加量は、ハロゲン化銀1モル当たり 10^{-9} 乃至 10^{-2} モルの範囲であることが好ましく、ハロゲン化銀1モル当たり 10^{-8} 乃至 10^{-4} モルの範囲であることがさらに好ましい。金属錯体は、水または有機溶媒に溶かして添加することができる。有機溶媒は水と混和性を有することが好ましい。有機溶媒の例には、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、及びアミド類が含まれる。金属錯体としては、下記式(MA)で表される6シアノ金属錯体が特に好ましい。6シアノ金属錯体は、高感度の感光材料が得られ、しかも生感光材料を長期間保存したときでも被りの発生を抑制するという効果を有する。

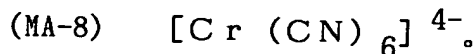
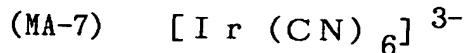
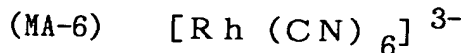
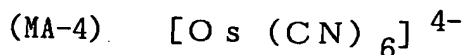
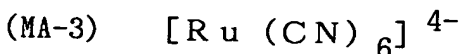
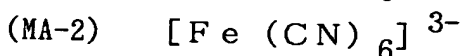
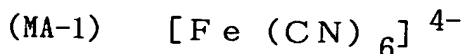
【0219】



(式中、Mは鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウムまたはクロムであり、nは3または4である。)

【0220】

6シアノ金属錯体の具体例を以下に示す。



【0221】

6シアノ錯体の対カチオンは、水と混和しやすく、ハロゲン化銀乳剤の沈殿操作に適合しているイオンを用いることが好ましい。対イオンの例には、アルカリ金属イオン(例、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシ

ウムイオン、リチウムイオン)、アンモニウムイオンおよびアルキルアンモニウムイオンが含まれる。

【 0 2 2 2 】

本発明の平板粒子は粒子間の転位線量分布が均一であることが望ましい。本発明の乳剤は1粒子当たり10本以上の転位線を含むハロゲン化銀粒子が全粒子の100ないし50%を占めることが好ましく、より好ましくは100ないし70%を、特に好ましくは100ないし90%を占める。50%を下回ると粒子間の均質性の点で好ましくない。

【 0 2 2 3 】

本発明において転位線を含む粒子の割合及び転位線の本数を求める場合は、少なくとも100粒子について転位線を直接観察して求めることが好ましく、より好ましくは200粒子以上、特に好ましくは300粒子以上について観察して求める。

【 0 2 2 4 】

本発明の乳剤の調製時に用いられる分散媒もしくは保護コロイドとして、及びその他の親水性コロイド層のバインダーとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。

【 0 2 2 5 】

例えば、ゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼインのような蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類のようなセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体のような糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾールのような単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。

【 0 2 2 6 】

ゼラチンとしては本発明のゼラチン、石灰処理ゼラチンのほか、酸処理ゼラチンやBull. Soc. Sci. Photo. Japan. No. 16. P30 (

1 9 6 6) に記載されたような酵素処理ゼラチンを用いてもよく、また、ゼラチンの加水分解物や酵素分解物も用いることができる。

【 0 2 2 7 】

好ましくは、アミノ基が 9 5 % 以上修飾されたコハク化ゼラチン、およびトリメリット化ゼラチン、または酸化処理ゼラチンである、また低分子量ゼラチン、および低分子量酸化処理ゼラチンを用いることも好ましい。

【 0 2 2 8 】

さらに、分子量分布が 2 8 万以上の成分を全ゼラチンに対して、3 0 質量%以上、好ましくは 3 5 質量%以上含んでいるゼラチンを用いてもよい。石灰処理ゼラチンは、その分子量に基づいてサブ α (低分子量)、 α (分子量約 1 0 万)、 β (分子量約 2 0 万)、 γ (分子量約 3 0 万) および大高分子部分 (ボイド: 分子量 3 0 万より大) からなる。それぞれの成分の比率、すなわち分子量分布は、国際的に定められた P A G I 法により測定される。更に詳しい説明および製法は、特開平 1 1 - 2 3 7 7 0 4 号に詳細に記載されている。

【 0 2 2 9 】

本発明の乳剤は脱塩のために水洗し、新しく用意した保護コロイド分散にすることが好ましい。この際の保護コロイドは上述した親水性コロイドおよびゼラチンを用いることができる。この際、分子量分布が 2 8 万以上の成分を 3 0 % 以上、好ましくは 3 5 % 以上含んでいるゼラチンを用いることは好ましい。水洗の温度は目的に応じて選べるが、5℃～50℃の範囲で選ぶことが好ましい。水洗時の pH も目的に応じて選べるが 2 ～ 1 0 の間で選ぶことが好ましい。さらに好ましくは 3 ～ 8 の範囲である。水洗時の p A g も目的に応じて選べるが 5 ～ 1 0 の間で選ぶことが好ましい。水洗の方法としてヌードル水洗法、半透膜を用いた透析法、遠心分離法、凝析沈降法、イオン交換法のなかから選んで用いることができる。凝析沈降法の場合には硫酸塩を用いる方法、有機溶剤を用いる方法、水溶性ポリマーを用いる方法、ゼラチン誘導体を用いる方法などから選ぶことができる。

【 0 2 3 0 】

本発明の第 3 の乳剤について以下に詳細に説明する。

本発明の第3の乳剤は全投影面積の50%以上が沃臭化銀または沃塩臭化銀平板粒子で占められており、(111)面を主平面とする。ここで平板状ハロゲン化銀粒子は、1枚の双晶面か2枚以上の平行な双晶面を有するハロゲン化銀粒子の総称である。双晶面とは、(111)面の両側ですべての格子点のイオンが鏡像関係にある場合にこの(111)面のことをいう。この平板状粒子は粒子を上から見た時に三角形状、四角形状、六角形状もしくはこれらが丸みを帯びた円形状をしており、三角形状のものは三角形の、六角形状のものは六角形の、円形状のものは円形状の互いに平行な外表面を有している。

【0231】

本発明の乳剤は全投影面積の50%以上が厚み0.2 μm 未満の平板粒子で占められており、円相当径が0.6 μm 以上である。

【0232】

粒子の厚みは、参照用のラテックスとともに粒子の斜め方向から金属を蒸着し、そのシャドーの長さを電子顕微鏡写真上で測定し、ラテックスのシャドーの長さを参照にして計算することにより容易に求められる。

【0233】

本発明において平板粒子のアスペクト比とは、円相当径を粒子厚みで割った値である。また平均アスペクト比とは全粒子のアスペクト比の平均値である。

【0234】

本発明の平板粒子の円相当径は0.6 μm 以上であるが、好ましくは1.0 μm 以上であるが、より好ましくは1.5 μm 以上、更に好ましくは2.0 μm 以上であり、10 μm 以下である。

【0235】

平板粒子の厚みは0.2 μm 未満であるが、0.1 μm 以下であることがより好ましく、0.05 μm 以下であることがさらに好ましく、0.01 μm 以上である。

【0236】

本発明の乳剤の全粒子において円相当径の変動係数は、好ましくは40%以下であり、より好ましくは25%以下、更に好ましくは15%以下である。

【 0 2 3 7 】

本発明の平板粒子は沃臭化銀または沃塩臭化銀である。

その他の銀塩、例えばロダン銀、硫化銀、セレン化銀、炭酸銀、リン酸銀、有機酸銀が別粒子として、あるいはハロゲン化銀粒子の一部として含まれていてもよい。

【 0 2 3 8 】

本発明の乳剤粒子の好ましい沃化銀含有率の範囲は0.1～20モル%であり、より好ましくは0.3～15モル%、特に好ましくは1～10モル%であるが、目的に応じて選んでよい。20モル%を超えると一般に現像速度が遅れるため好ましくない。

【 0 2 3 9 】

本発明の平板粒子の好ましい塩化銀含有率の範囲は0～20モル%であり、より好ましくは0～15モル%、特に好ましくは0～7モル%であるが、目的に応じて選んでよい。

【 0 2 4 0 】

本発明の平板粒子のアスペクト比は3以上であって、10以上300以下が好ましく、より好ましくは10以上100以下、最も好ましくは15以上100以下である。

【 0 2 4 1 】

本発明の平板粒子は粒子内部に沃臭化銀相を持つことが好ましい。粒子内部とは、平板粒子の中心から粒子の辺に垂線をおろした直線の長さをLとしたときに、粒子の中心から半径0.9Lにある任意の範囲をいう。粒子のフリンジ部に転位線が観察される場合は、転位線が導入されていない範囲のことを示す。

【 0 2 4 2 】

この沃臭化銀相のヨード含量は1モル%以上40モル%以下が好ましく、さらに好ましくは1モル%以上20モル%以下、最も好ましくは1モル%以上10モル%以下である。

【 0 2 4 3 】

本発明のような厚みの薄い平板粒子は表面積が大きいいため、上記のような双晶

転位は大きな非効率となっていた。

【0244】

粒子成長を通常のDJ法で行なうのではなく微粒子添加成長法によって行うことにより年輪構造がない平板粒子を得ることができる。微粒子添加成長法は例えば特開平10-43570号を参考にして行なうことができる。

【0245】

本発明の乳剤の表面ヨード含量は5モル%以下0モル%以上であると好ましい。表面ヨード含量の測定はESCA(XPSという名称もある)法(X線を照射し粒子表面から出て来る光電子を分光する方法)により確認することができる。本発明の表面ヨード含量はより好ましくは4モル%以下、さらに好ましくは3モル%以下である。

【0246】

転位線は例えば特開平3-175440号の実施例の記載を参考に導入することができ、フリンジ部に導入されていてもよいし、粒子の頂点付近にのみ導入されていてもよい。また特開平6-258745号記載のヨード放出剤を使用して転位線を導入することも好ましい。

【0247】

本発明において、前記平板状ハロゲン化銀粒子は、少なくとも1種の晶相制御剤の存在下で主平面を(111)面に制御されているのが好ましい。本明細書ではハロゲン化銀結晶の(111)面により強く吸着する性質を有する化合物を「(111)晶相制御剤」と呼ぶ。このような性質の化合物を(111)主平面型の平板粒子の形成時に存在させると、該化合物が平板粒子の主平面に吸着し平板粒子の厚み方向の成長を抑制し、その結果、より厚みの薄い平板粒子を得ることができる。前記(111)晶相制御剤としては、前記一般式(III)、(IV)または(V)で表される化合物が好ましい。

【0248】

前記一般式(III)において、 $R^{1'}$ はアルキル基、アルケニル基またはアラキル基を表し、具体的には、炭素数1~20の直鎖、分岐または環状のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、n

ーオクチル基、*n*-デシル基、*n*-ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基)、炭素数2~20のアルケニル基(例えば、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基)、炭素数7~20のアラルキル基(例えば、ベンジル基、フェチネル基)が好ましい。R¹で表わされる置換基はさらに置換されてもよく、その場合の置換基としては、以下のR²、~R⁶、が表わす置換基が挙げられる。

【0249】

R²、~R⁶、はそれぞれ独立して、水素原子または置換基を表わす。ただし、R²、、R³、、R⁴、、R⁵、およびR⁶、のうち少なくとも一つはアリール基を表わす。前記置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アラキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基(例えば、ピリジル基、フリル基、イミダゾリル基、ピペリジル基、モルホリノ基等)、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、アルキルオキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、りん酸アミド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、ホスホノ基、ニトロ基、スルフィノ基、アンモニオ基(例えば、トリメチルアンモニオ基等)、ホスホニオ基、ヒドラジノ基等である。これらの基は、さらに置換されていてもよい。また、R²、とR³、、R³、とR⁴、、R⁴、とR⁵、、R⁵、とR⁶、はそれぞれ結合して縮環していてもよく、例えば、キノリン環、イソキノリン環、アクリジン環を形成してもよい。

【0250】

前記一般式(III)において、X⁻は対アニオンを表わす。対アニオンとして、例えば、ハロゲンイオン(クロロイオン、臭素イオン)、硝酸イオン、硫酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフロロメタンスルホン酸イオン等が挙げられる。

【0251】

前記一般式(III)で表される化合物の好ましい態様は、R¹、がアラルキル基を表わし、R⁴、がアリール基を表わし、且つX⁻がハロゲンイオンを表わす

態様である。次に本発明で用いる前記一般式 (IV) および (V) の化合物について説明する。

【0252】

前記一般式 (IV) および (V) 中、 A^1 、 A^2 、 A^3 および A^4 はそれぞれ独立して、含窒素ヘテロ環を完成させるための非金属原子群を表わす。前記非金属原子群は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでいてもよい。また、 A^1 、 A^2 、 A^3 および A^4 のそれぞれで構成される含窒素ヘテロ環には、ベンゼン環が縮環してもよい。さらに、 A^1 、 A^2 、 A^3 および A^4 で構成される含窒素ヘテロ環は置換基を有してもよく、それぞれが同一でも異っていてもよい。前記置換基としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、ハロゲン原子、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、ウレイド基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、ニトロ基、メルカプト基、アルキルチオ基またはアリールチオ基を表わす。 A^1 、 A^2 、 A^3 および A^4 で構成される含窒素ヘテロ環は、5～6員環（例えば、ピリジン環、イミダゾール環、チオゾール環、オキサゾール環、ピラジン環、ピリミジン環など）であるのが好ましく、ピリジン環であるのがさらに好ましい。

【0253】

前記一般式 (IV) および (V) 中、Bは連結基を表わす。前記連結基とは、アルキレン、アリーレン、アルケニレン、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-N(R^3)-$ (R^3 はアルキル基、アリール基、水素原子を表わす。) を単独で、または2種以上を組合せて構成されるものが挙げられる。Bとしては、アルキレンまたはアルケニレンであるのが好ましい。前記一般式 (IV) 中、mは0または1を表わす。

【0254】

前記一般式 (IV) 中、 $R^{1'}$ および $R^{2'}$ はそれぞれ独立してアルキル基を表わす。 $R^{1'}$ および $R^{2'}$ は、それぞれ炭素数1～20のアルキル基であるのが好ましい。 $R^{1'}$ および $R^{2'}$ で表されるアルキル基には、置換ま

たは無置換のアルキル基が含まれ、アルキル基の置換基としては、 A^1 、 A^2 、 A^3 および A^4 の置換基として例示した置換基と同様である。 $R^{1'}$ および $R^{2'}$ は、それぞれ炭素数 4 ～ 10 のアルキル基であるのが好ましく、アリール置換アルキル基（アリール以外に置換されていてもよい）であるのがより好ましい。

【 0 2 5 5 】

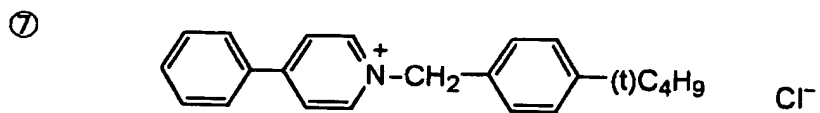
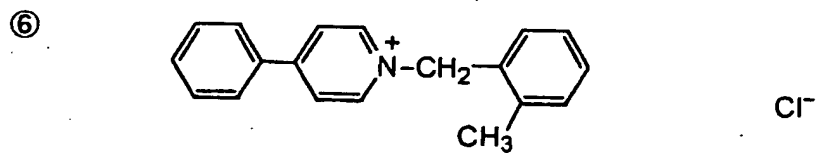
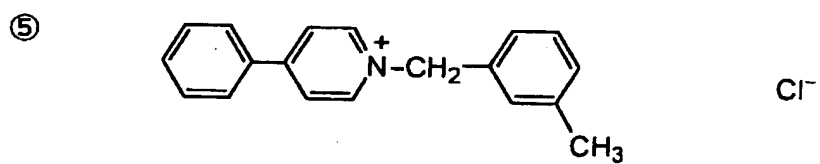
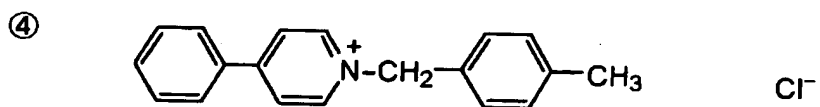
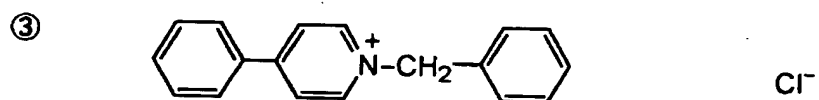
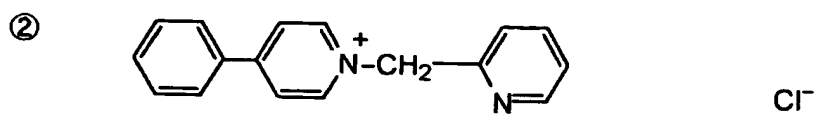
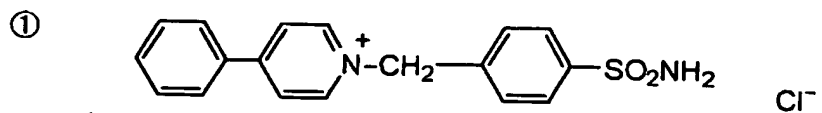
前記一般式 (IV) および (V) 中、 X^- はアニオンを表わす。 X^- としては、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、p-トルエンスルホナート、オギザラートが挙げられる。前記一般式 (IV) および (V) 中、 n は 0、1 または 2 を表す。前記一般式 (IV) および (V) で表される化合物は分子内塩であってもよく、その場合は、 n は 0 または 1 である。

【 0 2 5 6 】

前記一般式 (III)、(IV) または (V) で表される化合物の具体例としては、下記に挙げるものの他に、(III) については特開平 8 - 2 2 7 1 1 7 号公報に記載されている晶壁制御剤 1 ～ 2 9 が挙げられ、(IV) および (V) については特開平 2 - 3 2 号公報に開示されている化合物 1 ～ 4 2 が挙げられるが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

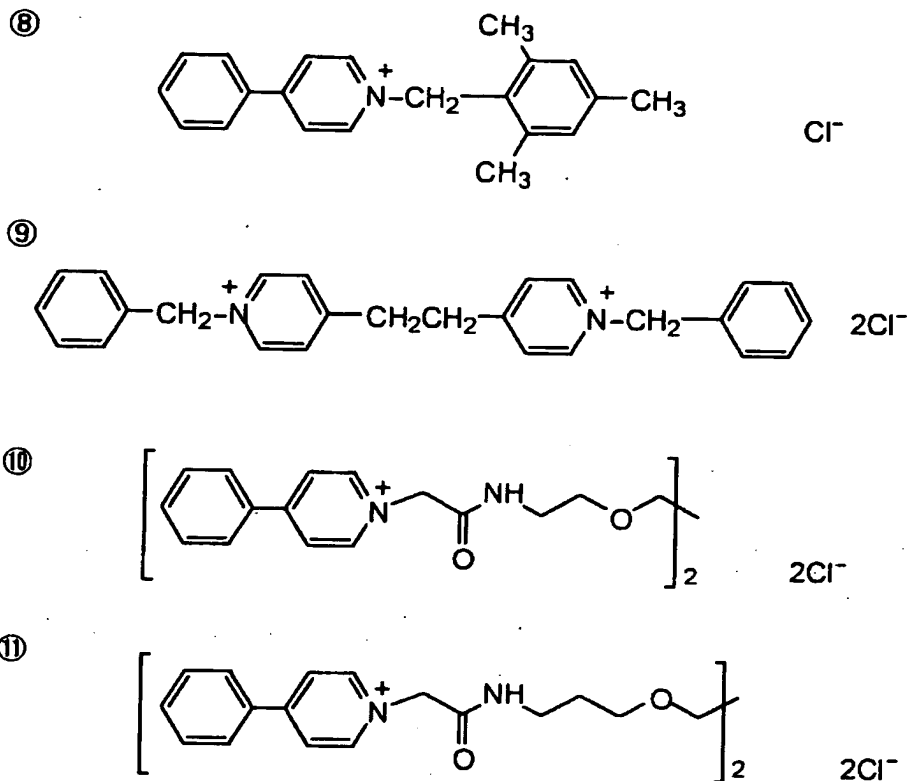
【 0 2 5 7 】

【化 23】



【0258】

【化 2 4】



【0 2 5 9】

前記一般式 (III)、(IV) または (V) で表される (1 1 1) 晶相制御剤を用いた平板粒子の製造法については、特開平 1 0 - 1 0 4 7 6 9 号公報および特願平 1 1 - 2 5 5 7 9 9 号明細書に開示されている。本発明において、前記 (1 1 1) 晶相制御剤は、核形成時に存在させてもさせなくてもよいが、存在させずに、熟成および／または成長時に存在させるのが好ましい。より具体的には、前記 (1 1 1) 晶相制御剤は、核形成終了後に添加するか、あるいは引き続き行われる熟成時に添加されるのが好ましい。さらに、平板粒子成長時にも前記 (1 1 1) 晶相制御剤を存在させ、必要によって成長開始前、あるいは成長中に前記 (1 1 1) 晶相制御剤を添加することが好ましい。より好ましくは、前記 (1 1 1) 晶相制御剤を平板粒子成長時に連続的に添加することである。

【0 2 6 0】

本発明において、前記一般式 (III)、(IV) または (V) で表わされる化合物は、ハロゲン化銀 1 mol 当たり 10^{-5} mol ~ 10^{-1} mol 添加するの

が好ましく、 $10^{-4} \text{ mol} \sim 10^{-1} \text{ mol}$ 添加するのが特に好ましい。

【0261】

本発明に有用な(111)面選択性晶相制御効果は下記のテスト法で見出すことができる。即ち通常のアルカリ処理骨ゼラチンを分散媒に用い、75℃で硝酸銀と臭化カリウムを銀電極と参照電極に飽和カロメル電極を用いて、+90mVでコントロールダブルジェット法で粒子形成すると、(100)面を持った立方体臭化銀粒子が得られる。その際、粒子形成の途中に(111)晶相制御剤を添加すると、立方体に(111)面が現れ始めて14面体となり(角部が丸くなる場合もある)、さらに全ての面が(111)である八面体に変化することで、この(111)晶相制御剤の効果を明確に知ることができる。

【0262】

本発明の第4の乳剤およびこれと併用する本発明以外の写真乳剤について説明する。

本発明の第4の乳剤においては、ハロゲン化銀粒子が平行な主平面が(100)面、塩化銀含有率が10モル%未満の沃臭化銀または塩沃臭化銀よりなる平板状ハロゲン化銀粒子が好ましく用いられる。この乳剤について以下に説明する。

【0263】

上記乳剤は粒子の全投影面積の50~100%、好ましくは70~100%、より好ましくは90~100%が主平面が(100)面であるアスペクト比が2以上の平板状粒子からなる。粒子厚みは $0.01 \sim 0.10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.02 \sim 0.08 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.03 \sim 0.07 \mu\text{m}$ であり、アスペクト比は2~100、好ましくは3~50、より好ましくは5~30である。粒子厚みの変動係数(「分布の標準偏差/平均粒子厚み」の100分率、以下COV.と記す)は30%以下、好ましくは25%以下、より好ましくは20%以下である。このCOV.が小さいほど、粒子厚みの単分散度が高いことを示している。

【0264】

平板状粒子の投影面積径ならびに厚みは、レプリカ法による透過電子顕微鏡(TEM)写真を撮影して個々の粒子の投影面積径と厚みを求める。この場合、厚みはレプリカの影(シャドー)の長さから算出する。本発明におけるCOV.の測定は

、少なくとも600個以上の粒子について測定した結果である。

【 0 2 6 5 】

本発明の（1 0 0）平板状粒子の組成は塩化銀含有率1 0 モル%未満の塩沃臭化銀あるいは沃臭化銀である。また、その他の銀塩、例えばロダン銀、硫化銀、セレン化銀、テルル化銀、炭酸銀、リン酸銀、有機酸銀等が別粒子として、あるいはハロゲン化銀粒子の一部として含まれていてもよい。

【 0 2 6 6 】

A g X 結晶中のハロゲン組成を調べる方法としては、X線回折法が知られている。X線回折法については基礎分析化学講座24「X線回折」等に詳しく記載されている。標準的には、CuのK β 線を線源としてA g X（4 2 0）面の回折角度を粉末法により求める。

【 0 2 6 7 】

回折核 2θ が求まるとブラッグの式から格子定数 a が以下のように求まる。

$$2 d \sin \theta = \lambda$$

$$d = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$

ここで、 2θ は（ $h k l$ ）面の回折角、 λ はX線の波長、 d は（ $h k l$ ）面の面間隔である。ハロゲン化銀固溶体のハロゲン組成と格子定数 a の関係は既に知られているので（例えば、T.H.James編「The Theory of Photographic Process . 4thEd.」Macmillian New Yorkに記載されている）、格子定数が分かるとハロゲン組成が決定できる。

【 0 2 6 8 】

本発明の（1 0 0）平板状粒子のハロゲン組成構造は、どのようなものでもよい。例えばコアとシェルのハロゲン組成の異なる（コア/シェル）2構造を有する粒子やコアと2つ以上のシェルを有する多重構造の粒子が例として挙げられる。コアの組成としては臭化銀が好ましいがこれに限られるものではない。また、シェルの組成はコアよりも沃化銀含有率が高い方が好ましい。

【 0 2 6 9 】

上記の（1 0 0）平板状粒子は、平均沃化銀含有率2. 3 モル%以上、かつ表面の平均沃化銀含有率は8 モル%以上であることが好ましい。また、沃化銀含有

率の粒子間の変動係数は20%未満であることがより好ましい。表面沃化銀含有率は先述したXPSを用いて測定することができる。

【0270】

上記の(100)平板状粒子を形状で分類すると、次の6つを挙げることができる。(1) 主平面の形状が直角平行四辺形である粒子。(2) 該直角平行四辺形の4つの角の内、1個以上、好ましくは1~4個が非等価的に欠落した粒子。即ち〔(最大欠落部の面積) / 最少欠落部の面積 = K_1 が2~8の粒子)〕、(3) 該4つの角が等価的に欠落した粒子(該 K_1 が2より小の粒子)、(4) 該欠落部の側面の面積の5~100%、好ましくは20~100%が{111}面である粒子。(5) 主平面を構成する4つの辺の内の少なくとも相対する2つの辺が外側に凸の曲線である粒子、(6) 該直角平行四辺形の4つの角のうちの1つ以上、好ましくは1~4個が直角平行四辺形状に欠落した粒子。これらは電子顕微鏡を用いた観察により確認できる。

【0271】

上記の(100)平板状粒子の表面の晶癖に占める(100)面比率は、80%以上、好ましくは90%以上であるが、それについては粒子の電子顕微鏡写真を用いて統計的に見積もることができる。乳剤中のAgX粒子における(100)平板比率が100%にほぼ近い場合には、以下の方法にて上記見積もりを確認することもできる。その方法とは、日本化学会紙1984、No.6、942pに記載してある方法であり、一定量の該(100)平板状粒子にベンゾチアシアニン色素を量を変えて40℃で17時間吸着させ、625nmでの光吸収より単位乳剤あたりの全粒子の表面積の総和(S)及び(100)面の面積の総和(S_1)を求め、これらの値をもとに、式： $S_1 / S \times 100 (\%)$ によって(100)面比率を算出する方法である。

【0272】

上記の(100)平板状粒子の平均球相当直径は好ましくは0.35 μm 未満である。粒子サイズの見積もりはレプリカ法によって、投影面積と厚みの測定により求めることができる。

【0273】

上記の(100)平板状粒子は粒子形成中に多価金属イオンのドーブにより電

子捕獲ゾーンが導入されていることが好ましい。「電子捕獲ゾーン」とは、多価金属イオン含有濃度が 1×10^{-5} モル／モル局所銀から 1×10^{-3} モル／モル局所銀で、粒子体積の 5 % 以上 3 0 % 以下を占める部分のことを言う。また、「モル局所銀」とは、多価金属イオン導入時に形成される銀量（モル）のこといをいう。多価金属イオン含有濃度が 5×10^{-5} モル／モル局所銀から 5×10^{-4} モル／モル局所銀であるとより好ましい。

【 0 2 7 4 】

多価金属イオン含有濃度は均一であることが必要である。均一であるとは該金属イオンの粒子内への導入を単位銀量当たり一定量で行い、かつ粒子形成に用いる硝酸銀と同時期に多価金属イオンを粒子形成用反応容器に導入することをいう。このときハロゲン溶液も同時に添加されてよい。本発明の多価金属イオンを含む化合物を水溶液として添加してもよいし、多価金属イオンとなる化合物をドープまたは吸着させた微粒子を調製し添加してもよい。多価金属には、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム又はクロムが含まれる。

電子捕獲ゾーンは粒子内のどの部分にあってもよい。また電子捕獲ゾーンが粒子内に 2 カ所以上あってもよい。

【 0 2 7 5 】

次に本発明の第 5 の乳剤について説明する。

本発明に関するハロゲン化銀粒子が平行な主平面が (1 1 1) 面あるいは (1 0 0) 面であり、アスペクト比が 2 以上であって、8 0 モル % 以上の塩化銀を含有する平板状粒子について以下説明する。

【 0 2 7 6 】

高塩化銀で (1 1 1) 粒子を製造するためには特別の工夫が必要である。We y の米国特許第 4, 3 9 9, 2 1 5 号でアンモニアを用いて高塩化銀平板粒子を製造する方法を用いてもよい。M a s k a s k y の米国特許第 5, 0 6 1, 6 1 7 号明細書でチオシアン酸塩を用いて高塩化銀平板粒子を製造する方法を用いてもよい。以下に示した高塩化銀粒子において (1 1 1) 面を外表面とする粒子を形成するために粒子形成時に添加剤（晶相制御剤）を添加する方法を用いてもよい。以下に示す。

【0277】

特許番号	晶相制御剤	発明者
米国特許第4,400,463号	アザインデン類＋ チオエーテルペプタイザー	マスカスキー
米国特許第4,783,398号	2-4-ジチアゾリジノン	御船等
米国特許第4,713,323号	アミノピラゾロピリミジン	マスカスキー
米国特許第4,983,508号	ビスピリジニウム塩	石黒等
米国特許第5,185,239号	トリアミノピリミジン	マスカスキー
米国特許第5,178,997号	7-アザインドール系化合物	マスカスキー
米国特許第5,178,998号	キサンチン	マスカスキー
特開昭64-70741号	色素	西川等
特開平3-212639号	アミノチオエーテル	石黒
特開平4-283742号	チオ尿素誘導体	石黒
特開平4-335632号	トリアゾリウム塩	石黒
特開平2-32号	ビスピリジニウム塩	石黒等
特開平8-227117号	モノピリジニウム塩	大関等。

【0278】

(111) 平板粒子形成に関しては、前記表中に記載されているように種々の晶相制御剤を用いる方法が知られているが、特開平2-32号に記載された化合物（化合物例1～42）が好ましく、特開平8-227117号に記載されている晶相制御剤1～29が特に好ましい。しかしながら、これらに限定されるものではない。

【0279】

(111) 平板粒子はふたつの平行な双晶面を形成することにより得られる。双晶面の形成は温度、分散媒（ゼラチン）、ハロゲン濃度等により左右されるのでこれらの適当な条件を設定しなければならない。晶相制御剤を核形成時に存在させる場合にはゼラチン濃度は0.1%～10%が好ましい。塩化物濃度は0.01モル/L以上、好ましくは0.03モル/L以上である。

【0280】

また、粒子を単分散化するためには、核形成に際して晶相制御剤を用いないのが好ましいことが特開平 8 - 1 8 4 9 3 1 号に開示されている。晶相制御剤を核形成時に用いない場合にはゼラチン濃度は 0. 0 3 % ~ 1 0 %、好ましくは 0. 0 5 % ~ 1. 0 % である。塩化物濃度は 0. 0 0 1 モル / L ~ 1 モル / L、好ましくは 0. 0 0 3 モル / L ~ 0. 1 モル / L である。核形成温度は 2 °C ~ 9 0 °C まで任意の温度を選べるが 5 °C ~ 8 0 °C が好ましく、特に 5 °C ~ 4 0 °C が好ましい。

【 0 2 8 1 】

最初の核形成段階で平板粒子の核が形成されるが、核形成直後には反応容器内には平板粒子以外の核も多数含まれる。そのため、核形成後、熟成を行い、平板粒子のみを残存させ他を消滅させる技術が必要となる。通常のアオストワルド熟成を行うと、平板粒子核も溶解消滅するため、平板粒子核が減少し、結果として得られる平板粒子のサイズが増大してしまう。これを防止するために、晶相制御剤を添加する。特にフタル化ゼラチンを併用することで、晶相制御剤の効果を高め、平板粒子の溶解を防止できる。熟成中の p A g は特に重要であり、銀塩化銀電極に対して 6 0 ~ 1 3 0 m V が好ましい。

【 0 2 8 2 】

次に、形成した核を物理熟成及び銀塩とハロゲン化物の添加により、晶相制御剤存在下に成長させる。この際には、塩化物濃度は 5 モル / L 以下、好ましくは 0. 0 5 ~ 1 モル / L である。粒子成長時の温度は 1 0 °C ~ 9 0 °C の範囲で選択できるが、3 0 °C ~ 8 0 °C の範囲が好ましい。

【 0 2 8 3 】

晶相制御剤の全使用量は完成乳剤中のハロゲン化銀 1 モルあたり、 6×10^{-5} モル以上、特に 3×10^{-4} モル ~ 6×10^{-2} モルが好ましい。晶相制御剤の添加時期としては、ハロゲン化銀粒子の核形成時から物理熟成、粒子成長途中のどの時期でもよい。添加後より (1 1 1) 面が形成を開始する。晶相制御剤は予め反応容器内に添加してもよいが、小サイズ平板粒子形成する場合には、粒子成長とともに反応容器内に添加し、その濃度を増大させるのが好ましい。核形成時に使用した分散媒量が成長にとって不足の場合には添加により補う必要がある。成

長には $10\text{ g/L} \sim 100\text{ g/L}$ のゼラチンが存在するのが好ましい。補うゼラチンとしてはフタル化ゼラチンあるいはトリメリットゼラチンが好ましい。

粒子形成時の pH は任意であるが中性から酸性領域が好ましい。

【 0 2 8 4 】

次に (100) 平板粒子について説明する。(100) 平板粒子は (100) 面を主平面とした平板状粒子である。該主平面の形状は、直角平行四辺形状または、該直角平行四辺形のある一つの角が欠落した 3 ～ 5 角形状 (欠落した形状とは、その角を頂点とし、その角をなす辺によって形成される直角三角形部分)、または該欠落部分が 2 つ以上 4 つ以下存在する 4 ～ 8 角形状等がある。

【 0 2 8 5 】

欠落した部分を補った直角平行四辺形状を、補充四辺形とすると、該直角平行四辺形および該補充四辺形の隣接辺比率 (長辺の長さ / 短辺の長さ) は 1 ～ 6、好ましくは 1 ～ 4、より好ましくは 1 ～ 2 である。

【 0 2 8 6 】

(100) 主平面を有する平板状ハロゲン化銀乳剤粒子の形成法としては、ゼラチン水溶液のような分散媒中に銀塩水溶液とハロゲン化物塩水溶液を攪拌しながら添加、混合することにより行うが、この時、例えば、特開平 6 - 3 0 1 1 2 9 号、同 6 - 3 4 7 9 2 9 号、同 9 - 3 4 0 4 5 号、同 9 - 9 6 8 8 1 号では、沃化銀または沃化物イオンを、あるいは、臭化銀または臭化物イオンを存在させ、塩化銀との結晶格子の大きさの違いから核に歪みを生じさせ、螺旋転位の様な異方成長性を付与する結晶欠陥を導入する方法が開示されている。該螺旋転位が導入されると、低過飽和条件ではその面での 2 次元核の形成が律速ではなくなるため、この面での結晶化が進み、螺旋転位を導入することによって平板状の粒子が形成される。ここで低過飽和条件とは臨界添加時の好ましくは 35% 以下、より好ましくは 2 ～ 20% を示す。該結晶欠陥が螺旋転位であると確定されたわけでは無いが、転位の導入された方向、あるいは粒子に異方成長性が付与される事から螺旋転位である可能性が高いと考えられている。平板粒子をより薄くする為には、導入された該転位保持が好ましい事が特開平 8 - 1 2 2 9 5 4 号、同 9 - 1 8 9 9 7 7 号に開示されている。

【 0 2 8 7 】

また、特開平 6 - 3 4 7 9 2 8 号ではイミダゾール類、3, 5 - ジアミノトリアゾール類を用いたり、特開平 8 - 3 3 9 0 4 4 号ではポリビニルアルコール類を用いるなどして、(1 0 0) 面形成促進剤を添加して(1 0 0) 平板粒子を形成する方法が開示されている。しかしながら、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 2 8 8 】

高塩化銀粒子とは塩化銀含有量が 8 0 モル%以上の粒子をいうが、9 5 モル%以上が塩化銀であることが好ましい。本発明の粒子はコア部とコア部を取り巻くシェル部よりなる、いわゆるコア/シェル構造をしていることが好ましい。コア部は 9 0 モル%以上が塩化銀であることが好ましい。コア部はさらに、ハロゲン組成の異なる二つ以上の部分からなっていることもよい。シェル部は全粒子体積の 5 0 %以下であることが好ましく、2 0 %以下であることが特に好ましい。シェル部はヨウ塩化銀もしくは沃臭塩化銀であることが好ましい。シェル部は 0. 5 モル%から 1 3 モル%のヨードを含有することが好ましく、1 モル%から 1 3 モル%で含有することが特に好ましい。沃化銀の全粒子中の含有量は 5 モル%以下が好ましく、1 モル%以下が特に好ましい。

【 0 2 8 9 】

臭化銀含有率もコア部よりもシェル部が高いことが好ましい。臭化銀含有率は 2 0 モル%以下が好ましく、5 モル%以下が特に好ましい。

ハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ(体積換算球相当直径)に特に制限はないが、好ましくは 0. 1 μ m ~ 0. 8 μ m、特に好ましくは 0. 1 μ m ~ 0. 6 μ m である。

【 0 2 9 0 】

ハロゲン化銀粒子の円相当径は好ましくは 0. 2 ~ 1. 0 μ m である。また、厚みは 0. 2 μ m 以下、好ましくは 0. 1 μ m 以下、特に好ましくは 0. 0 6 μ m 以下である。本発明において全ハロゲン化銀粒子の投影面積の 50%以上が、アスペクト比(その直径/厚みの比) 2 以上であり、好ましくは 5 以上 2 0 以下である。

一般に平板粒子は、2つの平行な面を有する平板状であり、したがって本発明における「厚み」とは平板粒子を構成する2つの平行な面の距離で表される。

【0291】

本発明のハロゲン化銀粒子の粒子サイズの分布は、多分散でも単分散でもよいが、単分散であることがより好ましい。特に全投影面積の50%以上を占める平板粒子の円相当径の変動係数が20%以下が好ましい。理想的には0%である。晶相制御剤が粒子形成後も粒子表面に存在すると、増感色素の吸着や現像に影響を与える。そのため、晶相制御剤は粒子形成後に除去することが好ましい。ただし、晶相制御剤を除去した場合、高塩化銀(111)平板粒子は、通常の条件では(111)面を維持するのが困難である。したがって、増感色素等写真的に有用な化合物で置換して粒子形態を保持することが好ましい。この方法については、特開平9-80656号、特開平9-106026号、米国特許第5,221,602号明細書、同第5,286,452号、同第5,298,387号、同第5,298,388号、同第5,176,992号等に記載されている。上記方法により晶相制御剤は粒子から脱着するが、脱着した晶相制御剤を水洗により乳剤外へ除去するのが好ましい。水洗温度としては、保護コロイドとして通常用いられるゼラチンが凝固しない温度で行うことができる。水洗方法としては、フロキュレーション法や限外ろ過法等の種々の公知技術を用いることができる。水洗温度は40℃以上が好ましい。

また、晶相制御剤は低pHで粒子より脱着が促進される。従って、水洗工程のpHは粒子が過度に凝集しない限りの低いpHが好ましい。

【0292】

ハロゲン化銀粒子には周期律表VIII属金属、即ちオスミウム、イリジウム、ロジウム、白金、ルテニウム、パラジウム、コバルト、ニッケル、鉄から選ばれた金属のイオンまたはその錯イオンを単独または組み合わせて用いることができる。更にこれらの金属は、複数種用いてもよい。

【0293】

上記金属イオン提供化合物は、ハロゲン化銀粒子形成時に分散媒になるゼラチン水溶液中、ハロゲン化物水溶液中、銀塩水溶液中、またはその他の水溶液中に

添加するか、あるいは予め、金属イオンを含有せしめたハロゲン化銀微粒子の形でハロゲン化銀乳剤に添加し、この乳剤を溶解させる等の手段によって本発明のハロゲン化銀粒子に含有せしめることができる。また、金属イオンを該粒子中に含有せしめるには、粒子形成前、粒子形成、粒子形成直後のいずれかで行うことができるが、この添加時期は、金属イオンを粒子のどの位置にどれだけの量含有させるかによって変えることができる。

【0294】

ハロゲン化銀粒子には、用いる金属イオンの提供化合物のうち50モル%以上、好ましくは80モル%以上が、より好ましくは100モル%がハロゲン化銀粒子表面から粒子体積の50%以下に相当するまでの表面層に局在しているのが好ましい。この表面層の体積は好ましくは30%以下である。金属イオンを表面層に局在させることは、内部感度の上昇を抑制し、高感度を得るのに有利である。こうしたハロゲン化銀粒子の表面層に集中させて金属イオン提供化合物を含有せしめるには、例えば表面層を除いた部分のハロゲン化銀粒子（コア）を形成した後、表面層を形成するための水溶性銀塩溶液とハロゲン化物水溶液の添加にあわせて金属イオン提供化合物を供給することで行うことができる。

【0295】

ハロゲン化銀乳剤は、第VIII族金属以外に、その乳剤粒子形成もしくは物理熟成の過程において種々の多価金属イオン不純物を導入することができる。これらの化合物の添加量は目的に応じて広範囲にわたるが、ハロゲン化銀1モルに対して、 10^{-9} ～ 10^{-2} モルが好ましい。

【0296】

ハロゲン化銀乳剤をその乳剤が用いられる層によってさらにハロゲン化銀乳剤に特徴を出してもよい。特に青感性層に用いる場合においては、ハロゲン化銀乳剤（本発明の第6の乳剤）に含まれるハロゲン化銀粒子は、平均沃化銀含有量が3モル%以上が好ましく、5モル%以上が更に好ましい。また、高感度層に用いる場合には円相当径は1 μ m以上が好ましく、2 μ m以上が更に好ましい。

【0297】

本発明の前記第1ないし第6の乳剤粒子以外の平板粒子のアスペクト比は任意

に選んでよいが、10以上300以下が好ましく、より好ましくは10以上100以下、最も好ましくは15以上100以下である。

【0298】

また、感材の圧力耐性付与を持たせるためにハロゲン化銀乳剤に以下のような特徴を持たせてもよい。ハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子は、主平面の中心から面積で50%以内、好ましくは80%以内の部分に、透過電子顕微鏡で観察した際に転位線が存在しない粒子が全粒子の投影面積の80%以上を占めることが好ましく、90%以上を占めることが更に好ましい。主平面の中心とは、主平面の面積における重心位置のことである。

【0299】

以下に、本発明の乳剤全般に関わる内容について説明する。

本発明に使用できる乳剤は、グラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊 (P. Glafkides, *Chemie et Physique Photographique*, Paul Montel, 1967)、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊 (G. F. Duffin, *Photographic EMulsion Chemistry* (Focal Press, 1966))、ゼリクマン等著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊 (V. L. Zelikman et al., *Making and Coating Photographic EMulsion*, Focal Press, 1964) などに記載された方法を用いて調製することができる。すなわち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、また可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては片側混合法、同時混合法、それらの組合わせなどのいずれを用いてもよい。粒子を銀イオン過剰の下において形成させる方法（いわゆる逆混合法）を用いることもできる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成する液相中の pAg を一定に保つ方法、すなわちいわゆるコントロールド・ダブルジェット法を用いることもできる。この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀乳剤が得られる。乳剤調製用の反応容器にあらかじめ沈澱形成したハロゲン化銀粒子を添加する方法、米国特許第4,334,012号、同第4,301,241号、同第4,

150, 994号に記載の方法は、場合により好ましい。これらは種結晶として用いることもできるし、成長用のハロゲン化銀として供給する場合も有効である。後者の場合粒子サイズの小さい乳剤を添加するのが好ましく、添加方法として一度に全量添加、複数回に分割して添加あるいは連続的に添加するなどのなかから選んで用いることができる。また表面を改質させるために種々のハロゲン組成の粒子を添加することも場合により有効である。

【0300】

ハロゲン化銀粒子のハロゲン組成の大部分あるいはごく一部分をハロゲン変換法によって変換させる方法は米国特許第3, 477, 852号、同第4, 142, 900号、欧州特許273, 429号、同第273, 430号、西独公開特許第3, 819, 241号などに開示されており、有効な粒子形成法である。より難溶性の銀塩に変換するのに可溶性ハロゲンの溶液あるいはハロゲン化銀粒子を添加することができる。一度に変換する、複数回に分割して変換する、あるいは連続的に変換するなどの方法から選ぶことができる。

【0301】

粒子成長の方法として、一定濃度、一定流速で可溶性銀塩とハロゲン塩を添加する方法以外に、英国特許第1, 469, 480号、米国特許第3, 650, 757号、同第4, 242, 445号に記載されているように濃度を変化させる、あるいは流速を変化させる粒子形成法は好ましい方法である。濃度を増加させる、あるいは流速を増加させることにより、供給するハロゲン化銀量を添加時間の一次関数、二次関数、あるいはより複雑な関数で変化させることができる。また必要により供給ハロゲン化銀量を減量することも場合により好ましい。さらに溶液組成の異なる複数個の可溶性銀塩を添加する、あるいは溶液組成の異なる複数個の可溶性ハロゲン塩を添加する場合に、一方を増加させ、もう一方を減少させるような添加方式も有効な方法である。

【0302】

可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩の溶液を反応させる時の混合器は米国特許第2, 996, 287号、同第3, 342, 605号、同第3, 415, 650号、同第3, 785, 777号、西独公開特許2, 556, 885号、同第2, 55

5, 364号に記載されている方法のなかから選んで用いることができる。

【0303】

熟成を促進する目的に対してハロゲン化銀溶剤が有用である。例えば熟成を促進するのに過剰量のハロゲンイオンを反応器中に存在せしめることが知られている。また他の熟成剤を用いることもできる。これらの熟成剤は銀およびハロゲン化物塩を添加する前に反応器中の分散媒中に全量を配合しておくことができるし、ハロゲン化物塩、銀塩または解膠剤を加えると共に反応器中に導入することもできる。別の変形態様として、熟成剤をハロゲン化物塩および銀塩添加段階で独立して導入することもできる。

【0304】

熟成剤としては、例えば、アンモニア、チオシアン酸塩（例えば、ロダンカリ、ロダンアンモニウム）、有機チオエーテル化合物（例えば、米国特許第3, 574, 628号、同第3, 021, 215号、同第3, 057, 724号、同第3, 038, 805号、同第4, 276, 374号、同第4, 297, 439号、同第3, 704, 130号、同第4, 782, 013号、特開昭57-104926号に記載の化合物）、チオン化合物（例えば、特開昭53-82408号、同55-77737号、米国特許第4, 221, 863号に記載されている四置換チオウレアや、特開昭53-144319号に記載されている化合物）や、特開昭57-202531号に記載されているハロゲン化銀粒子の成長を促進するメルカプト化合物、アミン化合物（例えば、特開昭54-100717号）が挙げられる。

【0305】

米国特許第3, 772, 031号に記載されているようなカルコゲン化合物を乳剤調製中に添加する方法も有用な場合がある。S、Se、Te以外にもシアン塩、チオシアン塩、セレノシアン酸、炭酸塩、リン酸塩、酢酸塩を存在させてもよい。

【0306】

本発明のハロゲン化銀粒子は硫黄増感、セレン増感等のカルコゲン増感；金増感、パラジウム増感等の貴金属増感；及び還元増感の少なくとも1つをハロゲン

化銀乳剤の製造工程の任意の工程で施すことができる。2種以上の増感法を組み合せることは好ましい。どの工程で化学増感するかによって種々のタイプの乳剤を調製することができる。粒子の内部に化学増感核をうめ込むタイプ、粒子表面から浅い位置にうめ込むタイプ、あるいは表面に化学増感核を作るタイプがある。本発明の乳剤は目的に応じて化学増感核の場所を選ぶことができるが、一般に好ましいのは表面近傍に少なくとも一種の化学増感核を作った場合である。

【0307】

本発明で好ましく実施しうる化学増感の一つはカルコゲン増感と貴金属増感の単独又は組合せであり、ジェームス (T. H. James) 著、ザ・フォトグラフィック・プロセス、第4版、マクミラン社刊、1977年、(T. H. James, The Theory of the Photographic Process, 4th ed, Macmillan, 1977) 67-76頁に記載されるように活性ゼラチンを用いて行うことができるし、またリサーチ・ディスクロージャー、120巻、1974年4月、12008; リサーチ・ディスクロージャー、34巻、1975年6月、13452、米国特許第2,642,361号、同第3,297,446号、同第3,772,031号、同第3,857,711、同第3,901,714号、同第4,266,018号、および同第3,904,415号、並びに英国特許第1,315,755号に記載されるように pAg 5~10、 pH 5~8 および温度 30~80℃において硫黄、セレン、テルル、金、白金、パラジウム、イリジウムまたはこれら増感剤の複数の組合せとすることができる。貴金属増感においては、金、白金、パラジウム、イリジウム等の貴金属塩を用いることができ、中でも特に金増感、パラジウム増感および両者の併用が好ましい。金増感の場合には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレナイドのような公知の化合物を用いることができる。パラジウム化合物はパラジウム2価塩または4価の塩を意味する。好ましいパラジウム化合物は、 R_2PdX_6 または R_2PdX_4 で表わされる。ここで R は水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を表わす。 X はハロゲン原子を表わし塩素、臭素または沃素原子を表わす。

【0308】

具体的には、 K_2PdCl_4 、 $(NH_4)_2PdCl_6$ 、 Na_2PdCl_4 、 $(NH_4)_2PdCl_4$ 、 Li_2PdCl_4 、 Na_2PdCl_6 または K_2PdBr_4 が好ましい。金化合物およびパラジウム化合物はチオシアン酸塩あるいはセレノシアン酸塩と併用することが好ましい。

【0309】

硫黄増感剤として、ハイポ、チオ尿素系化合物、ロダニン系化合物および米国特許第3,857,711号、同第4,266,018号および同第4,054,457号に記載されている硫黄含有化合物を用いることができる。いわゆる化学増感助剤の存在下に化学増感することもできる。有用な化学増感助剤には、アザインデン、アザピリダジン、アザピリミジンのごとき、化学増感の過程でカブリを抑制し、且つ感度を増大するものとして知られた化合物が用いられる。化学増感助剤改質剤の例は、米国特許第2,131,038号、同第3,411,914号、同第3,554,757号、特開昭58-126526号および前述ダフィン著「写真乳剤化学」、138～143頁に記載されている。

【0310】

本発明の乳剤は金増感を併用することが好ましい。金増感剤の好ましい量としてハロゲン化銀1モル当り $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-7}$ モルであり、さらに好ましいのは $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-7}$ モルである。パラジウム化合物の好ましい範囲は 1×10^{-3} から 5×10^{-7} である。チオシアン化合物あるいはセレノシアン化合物の好ましい範囲は 5×10^{-2} から 1×10^{-6} である。本発明のハロゲン化銀粒子に対して使用する好ましい硫黄増感剤量はハロゲン化銀1モル当り $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-7}$ モルであり、さらに好ましいのは $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-7}$ モルである。

【0311】

本発明の乳剤に対して好ましい増感法としてセレン増感がある。セレン増感においては、公知の不安定セレン化合物を用い、具体的には、コロイド状金属セレンウム、セレノ尿素類（例えば、N,N-ジメチルセレノ尿素、N,N-ジエチルセレノ尿素）、セレノケトン類、セレノアミド類のようなセレン化合物を用いることができる。セレン増感は硫黄増感あるいは貴金属増感あるいはその両方と

組み合せて用いた方が好ましい場合がある。

【 0 3 1 2 】

本発明のハロゲン化銀乳剤を粒子形成中、粒子形成後でかつ化学増感前あるいは化学増感中、あるいは化学増感後に還元増感することは好ましい。

【 0 3 1 3 】

ここで、還元増感とは、ハロゲン化銀乳剤に還元増感剤を添加する方法、銀熟成と呼ばれる pAg 1 ~ 7 の低 pAg の雰囲気で成長あるいは熟成させる方法、高 pH 熟成と呼ばれる pH 8 ~ 11 の高 pH の雰囲気で成長あるいは熟成させる方法のいずれを選ぶこともできる。また 2 つ以上の方法を併用することもできる。

【 0 3 1 4 】

還元増感剤を添加する方法は還元増感のレベルを微妙に調節できる点で好ましい方法である。

【 0 3 1 5 】

還元増感剤としては、例えば、二酸化チオ尿素、アスコルビン酸およびその誘導体、アミンおよびポリアミン類、ヒドラジン誘導体、ジヒドロキシベンゼン類及びその誘導体（例えば 4, 5 - ジヒドロキシー 1, 3 - ベンゼンジスルホン酸ジナトリウムなど）、ヒドロキシアミン類及びその誘導体、シラン化合物、ボラン化合物が公知である。本発明の還元増感にはこれら公知の還元増感剤を選んで用いることができ、また 2 種以上の化合物を併用することもできる。還元増感剤としては二酸化チオ尿素、アスコルビン酸およびその誘導体、ヒドラジン誘導体、ジヒドロキシベンゼン類及びその誘導体が好ましい化合物である。還元増感剤の添加量は乳剤製造条件に依存するので添加量を選ぶ必要があるが、ハロゲン化銀 1 モル当り 10^{-7} ~ 10^{-1} モルの範囲がである。

【 0 3 1 6 】

還元増感剤は、例えば、水あるいはアルコール類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類のような有機溶媒に溶かし粒子成長中に添加される。あらかじめ反応容器に添加するのもよいが、粒子成長の適当な時期に添加する方法が好ましい。また水溶性銀塩あるいは水溶性アルカリハライドの水溶性にあらかじめ還元増感剤を添加しておき、これらの水溶液を用いてハロゲン化銀粒子を沈澱

せしめてもよい。また粒子成長に伴って還元増感剤の溶液を何回かに分けて添加しても連続して長時間添加するのも好ましい方法である。

【0317】

本発明の乳剤の製造工程中に銀に対する酸化剤を用いることが好ましい。銀に対する酸化剤とは、金属銀に作用して銀イオンに変換せしめる作用を有する化合物をいう。特にハロゲン化銀粒子の形成過程および化学増感過程において副生するきわめて微小な銀粒子を、銀イオンに変換せしめる化合物が有効である。ここで生成する銀イオンは、例えば、ハロゲン化銀、硫化銀、セレン化銀のような水に難溶の銀塩を形成してもよく、又、硝酸銀のような水に易溶の銀塩を形成してもよい。銀に対する酸化剤は、無機物であっても、有機物であってもよい。無機の酸化剤としては、例えば、オゾン、過酸化水素およびその付加物（例えば、 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{NaCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、ペルオキシ酸塩（例えば、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ 、 $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_8$ ）、ペルオキシ錯体化合物（例えば、 $\text{K}_2[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ti}(\text{O}_2)\text{OH} \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）、過マンガン酸塩（例えば、 KMnO_4 ）、クロム酸塩（例えば、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ）のような酸素酸塩、沃素や臭素のようなハロゲン元素、ハロゲンのオキシ酸塩（例えば、過沃素酸カリウム）、高原子価の金属の塩（例えば、ヘキサシアノ第二鉄酸カリウム）およびチオスルホン酸塩がある。

【0318】

また、有機の酸化剤としては、p-キノンのようなキノン類、過酢酸や過安息香酸のような有機過酸化物、活性ハロゲンを放出する化合物（例えば、N-ブロムサクシンイミド、クロラミンT、クロラミンB）が例として挙げられる。

【0319】

本発明の好ましい酸化剤は過酸化水素およびその付加物、ハロゲン元素、ハロゲンのオキシ酸塩、チオスルホン酸塩の無機酸化剤及びキノン類の有機酸化剤である。前述の還元増感と銀に対する酸化剤を併用するのは好ましい態様である。酸化剤を用いたのち還元増感を施す方法、その逆方法あるいは両者を同時に

共存させる方法のなかから選んで用いることができる。これらの方法は粒子形成工程でも化学増感工程でも選んで用いることができる。

【 0 3 2 0 】

本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちチアゾール類、例えば、ベンゾチアゾリウム塩、ニトロイミダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、ブromoベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類、アミノトリアゾール類、ベンソトリアゾール類、ニトロベンソトリアゾール類、メルカプトテトラゾール類（特に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール）；メルカプトピリミジン類；メルカプトトリアジン類；例えば、オキサドリンチオンのようなチオケト化合物；アザインデン類、例えば、トリアザインデン類、テトラアザインデン類（特に4-ヒドロキシ置換（1, 3, 3a, 7）チトラアザインデン類）、ペンタアザインデン類のようなかぶり防止剤または安定剤として知られた、多くの化合物を加えることができる。例えば、米国特許第3, 954, 474号、同第3, 982, 947号、特公昭52-28660号に記載されたものを用いることができる。好ましい化合物の一つに特開昭63-212932号に記載された化合物がある。かぶり防止剤および安定剤は粒子形成前、粒子形成中、粒子形成後、水洗工程、水洗後の分散時、化学増感前、化学増感中、化学増感後、塗布前のいろいろな時期に目的に応じて添加することができる。乳剤調製中に添加して本来のかぶり防止および安定化効果を発現する以外に、粒子の晶壁を制御する、粒子サイズを小さくする、粒子の溶解性を減少させる、化学増感を制御する、色素の配列を制御するなど多目的に用いることができる。

【 0 3 2 1 】

本発明に用いられる写真乳剤は、メチン色素類その他によって分光増感されることが本発明の効果を発揮するのに好ましい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラ

ーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキシノール色素が包含される。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複合メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類には、塩基性複素環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、例えば、ピロリン核、オキサゾリン核、チオゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、例えば、インドレニン核、ベンゾインドレニン核、インドール核、ベンゾオキサドール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンゾイミダゾール核、キノリン核が適用できる。これらの核は炭素原子上に置換基を有していてもよい。

【0322】

メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核として、例えば、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2, 4-ジオン核、チアゾリジン-2, 4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核の5～6員複素環核を適用することができる。

【0323】

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許第2, 688, 545号、同第2, 977, 229号、同第3, 397, 060号、同第3, 522, 052号、同第3, 527, 641号、同第3, 617, 293号、同第3, 628, 964号、同第3, 666, 480号、同第3, 672, 898号、同第3, 679, 428号、同第3, 703, 377号、同第3, 769, 301号、同第3, 814, 609号、同第3, 837, 862号、同第4, 026, 707号、英国特許第1, 344, 281号、同第1, 507, 803号、特公昭43-4936号、同53-12375号、特開昭52-110618号、同52-109925号に記載されている。増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸

収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。

【0324】

増感色素を乳剤中に添加する時期は、これまで有用であると知られている乳剤調製の如何なる段階であってもよい。もっとも普通には化学増感の完了後塗布前までの時期に行なわれるが、米国特許第3, 628, 969号、および同第4, 225, 666号に記載されているように化学増感剤と同時期に添加し分光増感を化学増感と同時に行なうことも、特開昭58-113928号に記載されているように化学増感に先立って行なうこともでき、またハロゲン化銀粒子沈澱生成の完了前に添加し分光増感を開始することもできる。更にまた米国特許第4, 225, 666号に教示されているようにこれらの前記化合物を分けて添加すること、即ちこれらの化合物の一部を化学増感に先立って添加し、残部を化学増感の後で添加することも可能であり、米国特許第4, 183, 756号に開示されている方法を始めとしてハロゲン化銀粒子形成中のどの時期であってもよい。

【0325】

添加量は、ハロゲン化銀1モル当り、 $4 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-3}$ モルで用いることができるが、より好ましいハロゲン化銀粒子サイズ0.2~1.2 μm の場合は約 $5 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-3}$ モルが有効である。

【0326】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、本発明の乳剤を含有する感光性層を少なくとも一層有すればよい。また本発明の乳剤は、何れの感光性層に含有させても本発明の効果を奏する。

【0327】

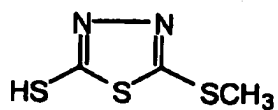
本発明を採用し得るハロゲン化銀写真感光材料に使用することができる層配列等の技術、ハロゲン化銀乳剤、色素形成カプラー、DIRカプラー等の機能性カプラー、各種の添加剤等、及び現像処理については、欧州特許第0565096A1号（1993年10月13日公開）及びこれに引用された特許に記載されている。以下に各項目とこれに対応する記載個所を列記する。

【0328】

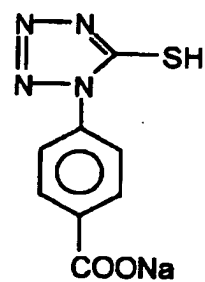
1. 層構成：61頁23~35行、61頁41行~62頁14行

【化 26】

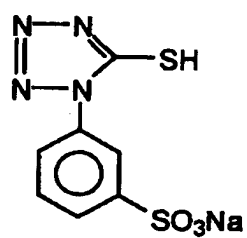
F-1



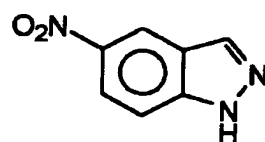
F-2



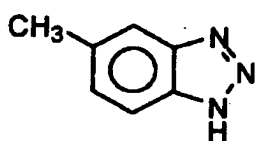
F-3



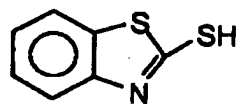
F-4



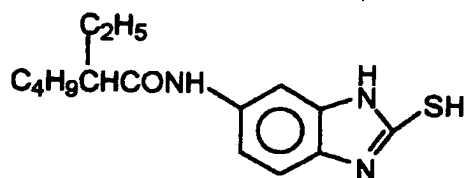
F-5



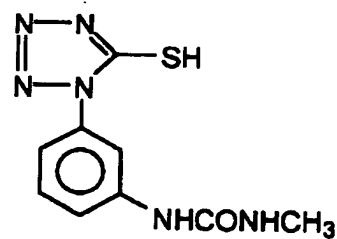
F-6



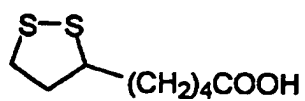
F-7



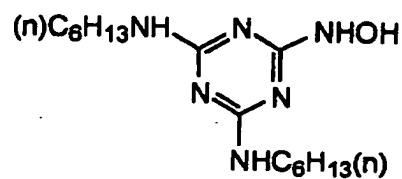
F-8



F-9



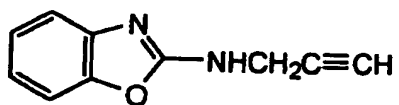
F-10



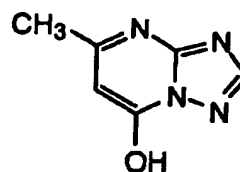
【0434】

【化 27】

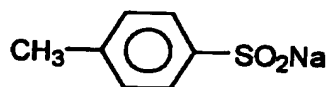
F-11



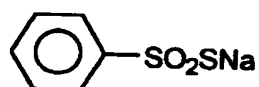
F-12



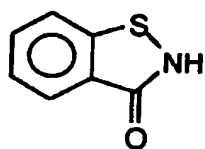
F-13



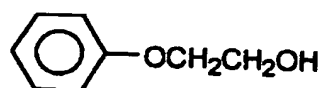
F-14



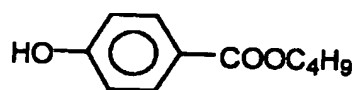
F-15



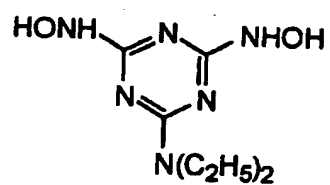
F-16



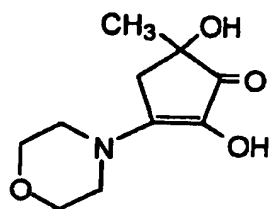
F-17



F-18

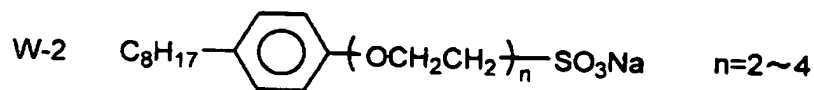
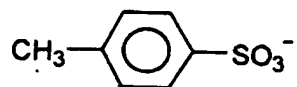
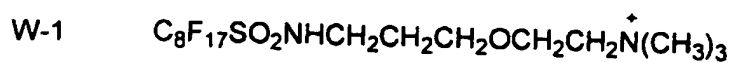


F-19

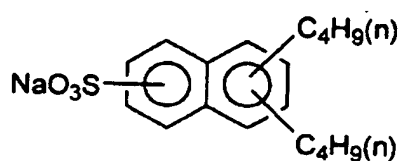


【0435】

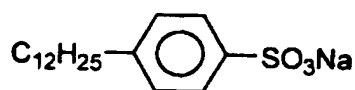
【化 2 8】



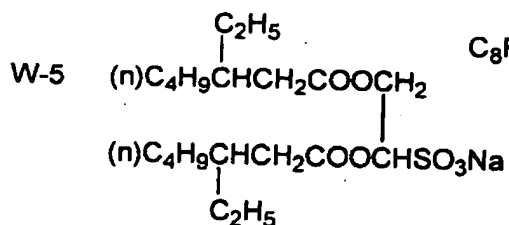
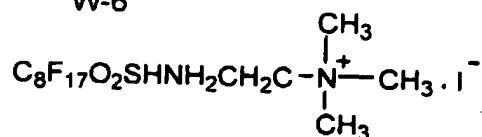
W-3



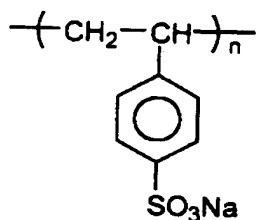
W-4



W-6

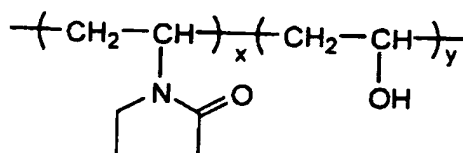


B-4



平均分子量：約750,000

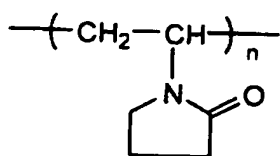
B-5



$x/y=70/30$ (重量比)

平均分子量：約17,000

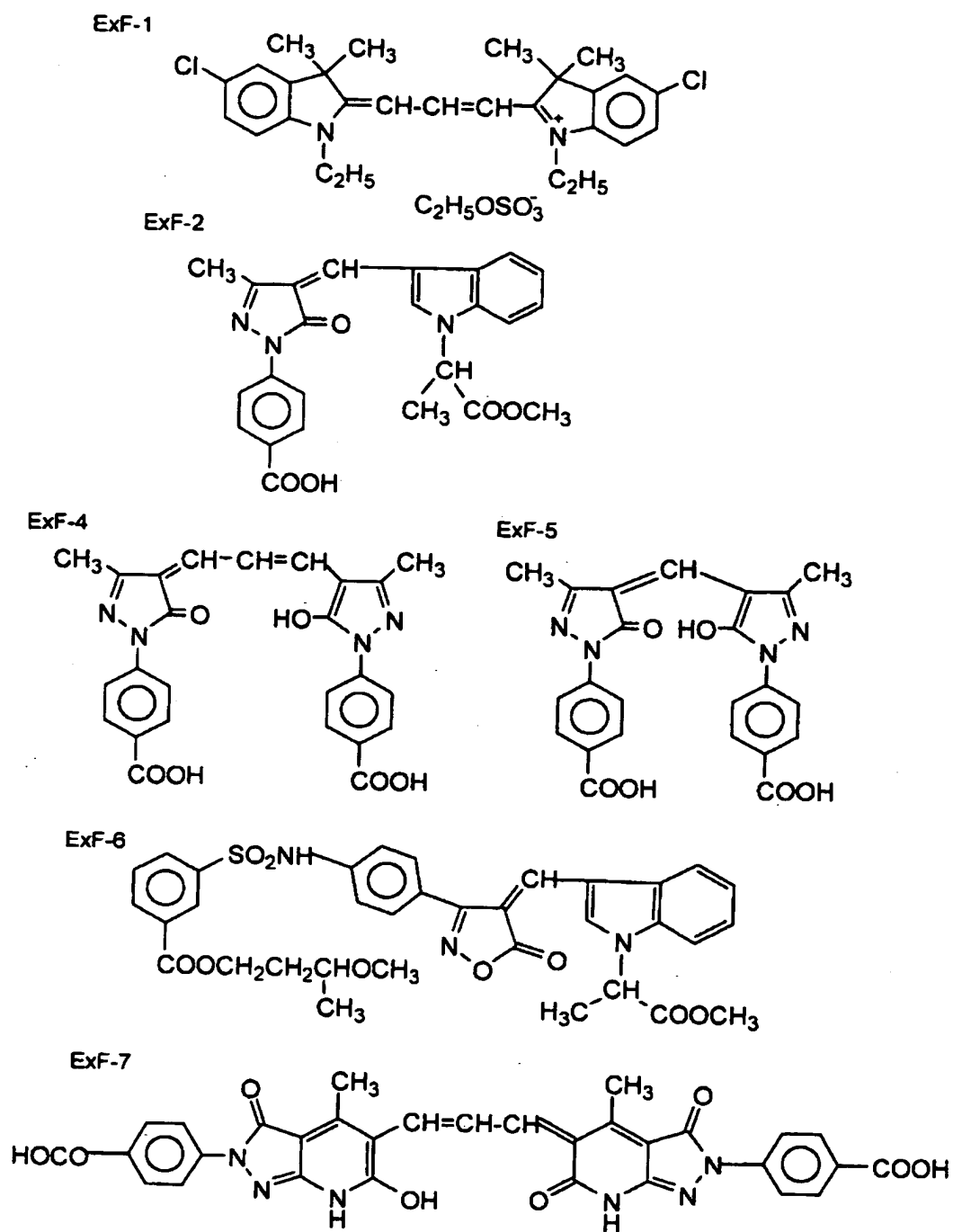
B-6



平均分子量：約10,000

【0 4 3 6】

【化 2 9】



【0 4 3 7】

上記のハロゲン化銀カラー写真感光材料を試料 4 0 1 とする。

【0 4 3 8】

(試料402及び403の作成)

試料401において、第6層の乳剤EM-A1を乳剤EM-A2またはEM-A3に等銀量となるように置き換えた以外同様にして試料402及び403を作成した。

【0439】

(試料404～406の作成)

試料401～403において、各々第6層の乳剤EM-A1ないしEM-A3を本発明の修飾ゼラチンを添加した乳剤EM-A4ないしEM-A6に等銀量となるように置き換えた以外同様にして試料404～406を作成した。

【0440】

これらの試料を40℃、相対湿度70%の条件下で14時間放置した後、色温度4800°Kで連続ウェッジを通して1/100秒間露光を行い、-20℃で14日間(経時(i))放置した後、下記のカラー現像処理を施した。処理後の試料を赤色フィルターで濃度測定することにより写真性能の評価を行った。感度はかぶり濃度プラス0.2のシアン濃度を与えるルックス・秒で表示する露光量の逆数の対数の相対値で表示した。(試料401の感度を100とした。)

現像は富士写真フイルム社製自動現像機FP-360Bを用いて以下により行った。尚、漂白浴のオーバーフロー液を後浴へ流さず、全て廃液タンクへ排出するように改造を行った。このFP-360Bは公開技法94-4992号(社団法人発明協会発行)に記載の蒸発補正手段を搭載している。

【0441】

処理工程及び処理液組成を以下に示す。

【0442】

(処理工程)

工程	処理時間	処理温度	補充量*	タンク容量
発色現像	3分 5秒	37.8℃	20 mL	11.5L
漂 白	50秒	38.0℃	5 mL	5L
定着 (1)	50秒	38.0℃	—	5L
定着 (2)	50秒	38.0℃	8 mL	5L

水 洗	30秒	38.0 ℃	17 m L	3 L
安定 (1)	20秒	38.0 ℃	—	3 L
安定 (2)	20秒	38.0 ℃	15 m L	3 L
乾 燥	1分30秒	60.0 ℃。		

【 0 4 4 3 】

* 補充量は感光材料 3 5 m m 幅 1 . 1 m 当たり (2 4 毎撮り 1 本相当) 。

【 0 4 4 4 】

安定液及び定着液は (2) から (1) への向流方式であり、水洗水のオーバーフロー液は全て定着浴 (2) へ導入した。尚、現像液の漂白工程への持ち込み量、漂白液の定着工程への持ち込み量、及び定着液の水洗工程への持ち込み量は感光材料 3 5 m m 幅 1 . 1 m 当たりそれぞれ 2 . 5 m L 、 2 . 0 m L 、 2 . 0 m L であった。また、クロスオーバーの時間はいずれも 6 秒であり、この時間は前工程の処理時間に包含される。

【 0 4 4 5 】

上記処理機の開口面積は発色現像液で $1 0 0 \text{ c m}^2$ 、漂白液で $1 2 0 \text{ c m}^2$ 、その他の処理液は約 $1 0 0 \text{ c m}^2$ であった。

【 0 4 4 6 】

以下に処理液の組成を示す。

【 0 4 4 7 】

(発色現像液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
ジエチレントリアミン五酢酸	3 . 0	3 . 0
カテコール - 3 , 5 - ジスルホン酸		
ジナトリウム	0 . 3	0 . 3
亜硫酸ナトリウム	3 . 9	5 . 3
炭酸カリウム	3 9 . 0	3 9 . 0
ジナトリウム - N , N - ビス (2 - スル		
ホナートエチル) ヒドロキシルアミン	1 . 5	2 . 0
臭化カリウム	1 . 3	0 . 3
沃化カリウム	1 . 3 m g	—

4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3,

3a, 7-テトラザインデン

0.05

-

ヒドロキシルアミン硫酸塩

2.4

3.3

2-メチル-4-[N-エチル-N-

(β -ヒドロキシエチル)アミノ]

アニリン硫酸塩

4.5

6.5

水を加えて

1.0L

1.0L

pH (水酸化カリウムと硫酸にて調整)

10.05

10.18。

【0448】

(漂白液)

タンク液 (g)

補充液 (g)

1, 3-ジアミノプロパン四酢酸第二

鉄アンモニウム-水塩

113

170

臭化アンモニウム

70

105

硝酸アンモニウム

14

21

コハク酸

34

51

マレイン酸

28

42

水を加えて

1.0L

1.0L

pH [アンモニア水で調整]

4.6

4.0。

【0449】

(定着 (1) タンク液)

上記漂白タンク液と下記定着タンク液の5対95 (容量比) 混合液。

【0450】

(pH 6.8)

(定着 (2))

タンク液 (g)

補充液 (g)

チオ硫酸アンモニウム水溶液

240mL

720 mL

(750 g/L)

イミダゾール

7

21

メタンチオスルホン酸アンモニウム

5

15

メタンスルフィン酸アンモニウム

10

30

エチレンジアミン四酢酸	13	39
水を加えて	1.0 L	1.0 L
pH [アンモニア水、酢酸で調整]	7.4	7.45。

【0451】

(水洗水)

水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂（ロームアンドハース社製アンバーライトIR-120B）と、OH型強塩基性アニオン交換樹脂（同アンバーライトIR-400）を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を3mg/L以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム20mg/Lと硫酸ナトリウム150mg/Lを添加した。この液のpHは6.5～7.5の範囲にあった。

【0452】

(安定液)	タンク液、補充液共通	(単位 g)
p-トルエンスルフィン酸ナトリウム		0.03
ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル (平均重合度10)		0.2
1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン・ナトリウム		0.10
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩		0.05
1,2,4-トリアゾール		1.3
1,4-ビス(1,2,4-トリアゾール-1-イルメチル)ピペラジン		0.75
水を加えて		1.0 L
pH		8.5。

【0453】

(経時による潜像安定性の評価)

塗布試料の露光後の経時による感度変化を以下の方法で評価した。

【0454】

前記の試料401及～406を、前記と同様に連続ウェッジを通して1/100秒間露光を施した後、一方を-20℃で14日間（経時(i)）、他方を40℃、相

対湿度40%で14日間（経時(ii)）の2つの条件で経時させた。その後、前記の発色現像時間を1分45秒とした現像処理を行い、赤色フィルターでかぶり濃度プラス0.5のマゼンタ濃度を与えるルクス・秒で表示する露光量の逆数の対数の相対値で感度を求め、経時(i)と経時(ii)の感度変化幅を比較し、経時後の写真性変化を表す値とした。

【0455】

（塗設時の粒子凝集による粒状性悪化の評価）

前記の試料401ないし406において第6層の乳剤を各々40℃で溶解し8時間経時させた後に各々試料401～406と同様の塗布条件で試料411～416を作製した。これらの試料を40℃、相対湿度70%の条件下で14時間放置した後、上記と同様に連続ウェッジを通して1/100秒間露光を行いカラー現像処理を行った。処理後の試料を赤色フィルターで濃度測定し、感度はかぶり濃度プラス0.2のシアン濃度を与えるルクス・秒で表示する露光量の逆数の対数の相対値で表示した。（試料401の感度を100とした。）

また、試料401～406及び試料411～416の各試料のかぶり濃度プラス0.2の濃度でのRMS粒状度を測定した。

【0456】

結果を表8に示す。

【0457】

【表8】

試料No.	第6層の 乳剤	粒子厚み (μm)	粒子形成過程のゼ ラチン	感度	経時後の写真 性変化 (経時①と経時 ②の変化幅)	粒状度 (RMSX1000)	備考
401	EM-A1	0.20	元ゼラチン1	100	+12	16	比較例
402	EM-A2	0.10	元ゼラチン1	100	+13	14	比較例
403	EM-A3	0.07	元ゼラチン1	105	+15	12	比較例
404	EM-A4	0.20	修飾ゼラチン1b	100	+5	16	本発明
405	EM-A5	0.10	修飾ゼラチン1b	100	+5	14	本発明
406	EM-A6	0.07	修飾ゼラチン1b	105	+5	12	本発明
411	EM-A1	0.20	元ゼラチン1	85	-	22	乳剤溶解経時後
412	EM-A2	0.10	元ゼラチン1	82	-	22	乳剤溶解経時後
413	EM-A3	0.07	元ゼラチン1	87	-	23	乳剤溶解経時後
414	EM-A4	0.20	修飾ゼラチン1b	99	-	17	乳剤溶解経時後
415	EM-A5	0.10	修飾ゼラチン1b	98	-	17	乳剤溶解経時後
416	EM-A6	0.07	修飾ゼラチン1b	98	-	15	乳剤溶解経時後

表8

【0458】

表8に示す通り、本発明の請求項3の第3の乳剤においても感度を損なうことなく、潜像安定性を改良することができる。特に粒子厚みが0.1 μm 以下の平

板粒子乳剤で有効である。また塗設時の粒子凝集を防止することができ粒状性に優れたハロゲン化銀感光材料を提供できる。

【 0 4 5 9 】

【発明の効果】

本発明によれば高感度で潜像安定性に優れた乳剤及びハロゲン化銀感光材料を提供することができる。併せて製造時の粒子凝集を防止することができ粒状性に優れた乳剤及びハロゲン化銀感光材料を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高感度でかつ粒状性に優れたハロゲン化銀写真乳剤及びこれを含有するハロゲン化銀写真感光材料を提供すること、また、潜像安定性に優れたハロゲン化銀写真乳剤及びこれを含有するハロゲン化銀写真感光材料を提供すること。

【解決手段】 粒子の全投影面積の50%以上が下記(e)の修飾ゼラチンを含有するハロゲン化銀粒子からなることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

(e) ゼラチンと、メルカプト基を有する含窒素芳香族環を含みゼラチン中の反応性基と共有結合を形成しうる化合物とを反応させて得られる修飾ゼラチンであって、ゼラチン中における前記化合物の導入量がゼラチン100g当たり 1.0×10^{-6} モル以上 2.0×10^{-3} モル以下である。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名 富士写真フイルム株式会社